ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. F. BONHOEFFER • G. JOOS • K. L. WOLF

ABTEILUNG B:

CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE

AUFBAU DER MATERIE



42. BAND HEFT 5 MÄRZ 1939

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

E. Hoja, Vorgeschichte der *Pt*-Elektrode und ihr Einfluß auf den Lichtpotentialsprung. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 18. 12. 38.)

H. Kissig, Untersuchungen über die Gitterstruktur der natürlichen Cellulose. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 12. 38.)

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Verlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Die Figurenunterschriften sind **nicht** auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, **Manuskripte druckfertig**, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden, mit weiteren Kosten müssen die Herren Autoren belastet werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Lotzestraße 3, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Die photochemische durch Brom und durch Chlor sensibilisierte Oxydation von Trichlorbrommethan.

Von

W. Franke und **H.-J. Schumacher.**

(Eingegangen am 24. 12. 38.)

Es wird die Kinetik der durch Brom und der durch Chlor sensibilisierten Oxydation von Trichlorbrommethan im Licht der Wellenlänge 436 $m\mu$ bzw. 313 $m\mu$ in der Gasphase untersucht. Beide Reaktionen sind Kettenreaktionen.

Die durch Brom sensibilisierte Reaktion folgt für Werte von $\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]} > 4$ dem Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{d[CCl_3Br]}{dt} = +\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{4 \cdot J_{\text{abs.}}[CCl_3Br]\left(1 + k''\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]}\right)}{k + kk'\frac{[Br_2]}{[O_2]} + kk''\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]} + kk'k''\frac{[CCl_3Br]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}.$$

Für $\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]} < 4$ vereinfacht sich dieses Gesetz in:

$$-\frac{d[CCl_3Br]}{dt} = +\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{4 \cdot J_{\text{abs.}}[CCl_3Br]}{k + kk'\frac{[Br_2]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}.$$

Es wird ein Reaktionsmechanismus aufgestellt, der den Reaktionsverlauf quantitativ darzustellen gestattet. Es gelingt ferner, bestimmte Aussagen über die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen zu machen.

Die durch Chlor sensibilisierte Oxydation verläuft in wesentlichen Punkten anders wie die durch Brom sensibilisierte Reaktion. Vor allem ist die Quantenausbeute beträchtlich größer. Es konnten Quantenausbeuten bis zu 400 Molekülen/$h\nu$ gemessen werden. Die Geschwindigkeitsgleichung für den Anfang der Reaktion lautet:

$$-\frac{d[CCl_3Br]}{dt} = +\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{k \cdot J_{\text{abs.}}^{1/2} \cdot [CCl_3Br]^{1/2}}{1 + m\,[BrCl]}.$$

Der Reaktionsmechanismus läßt sich in seinen Grundzügen angeben.

Die Reaktionschemata der durch Brom und durch Chlor sensibilisierten Reaktion unterscheiden sich im wesentlichen dadurch, daß sich in einem Falle der sehr reaktionsfähige Kettenträger ClO mit Brom zu BrO umsetzt, das bei seiner weiteren Reaktion keine neuen Kettenträger produziert, während bei Abwesenheit von Brom das ClO die Kette unter Rückbildung eines Kettenträgers fortführt.

In den letzten Jahren wurde eine größere Anzahl von sensibilisierten Oxydationen bekannt und auch kinetisch untersucht. Auf Grund dieser Arbeiten ist es zwar gelungen, die wesentlichen Züge dieser Reaktionen kennen zu lernen und auch einen Mechanismus

anzugeben, der in seinen Grundzügen für nahezu alle diese Reaktionen gilt[1]), doch ist es bisher noch nicht möglich gewesen, ein vollständiges Reaktionsschema aufzustellen.

Die folgende Arbeit stellt einen weiteren Beitrag zur Theorie der sensibilisierten Oxydationen dar.

Schon vor längerer Zeit wurde von Grüss[2]) die bromsensibilisierte Oxydation von Trichlormethan in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Er fand, daß die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Konzentration des Trichlorbrommethans und des Sauerstoffes war, und daß die Quantenausbeute bei Zimmertemperatur im Mittel 0·89 Moleküle/$h\nu$ betrug. Die Kinetik und der Mechanismus der Reaktion wurde von ihm nicht aufgeklärt.

Von uns durchgeführte Vorversuche zeigten, daß die Reaktion in der Gasphase in beiden Fällen (Sensibilisation durch Brom oder Chlor) nach der Bruttogleichung: $2CCl_3Br + O_2 = 2COCl_2 + Cl_2 + Br_2$ verläuft. Es erfolgt also bezogen auf Trichlorbrommethan eine Druckzunahme von 50%. Der Beweis, daß diese Gleichung zutrifft, wurde durch Bestimmung des Enddruckes und durch Analyse der Reaktionsprodukte geführt. Im folgenden ist das Ergebnis einer solchen Bestimmung angegeben:

Versuch 50. $CCl_3Br = 99·4$ mm Hg; $Br_2 = 101·1$ mm Hg; $O_2 = 98·0$ mm Hg; $T = 110°$ C. Druckzunahme nach Reaktionsende: $+\Sigma\Delta p = 49·5$ mm. Es waren demnach 99 mm Halogen und 99 mm Phosgen zu erwarten. Zur Analyse wurde der Inhalt des Reaktionsgefäßes in eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle gepumpt, die dann unter Kaliumjodidlösung aufgebrochen wurde. Die Titration des ausgeschiedenen Jods ergab nach Abzug des als Sensibilisator zugesetzten Broms die Menge des entstandenen freien Halogens. Die vorhandene Säure wurde nach Zugabe von Jodat ebenfalls durch Titration des ausgeschiedenen Jods bestimmt. Sie wurde dann auf Phosgen umgerechnet. In der angegebenen Weise wurden in befriedigender Übereinstimmung mit den zu erwartenden Werten bei diesem Versuch 96·1 mm Halogen und 101·1 mm Phosgen gefunden.

Die weitere Untersuchung ergab jedoch, daß sich die beiden Reaktionen hinsichtlich ihres Ablaufes und dementsprechend auch in ihrem Mechanismus weitgehend voneinander unterscheiden.

Die Apparatur.

Da die Reaktion unter Druckzunahme verläuft, konnte sie manometrisch verfolgt werden. Beim Bau der Apparatur war zu berück-

[1]) H.-J. Schumacher, Angew. Chem. **49** (1936) 613. Z. Elektrochem. 42 (1936) 522. [2]) H. Grüss, Z. Elektrochem. **29** (1923) 144.

sichtigen, daß das Trichlorbrommethan einen geringen Dampfdruck (bei Zimmertemperatur etwa 20 mm *Hg*) hat, und daß die Reaktion wahrscheinlich gegen Verunreinigungen sehr empfindlich sein würde. Es wurden deshalb Glasventile verwandt und, um Kondensation zu vermeiden, Reaktionsgefäß, Manometer, die Zuleitungen und die abschließenden Glasventile geheizt.

Die Apparatur war ähnlich der gebaut, die bereits an anderer Stelle von MÜLLER und SCHUMACHER[1]) beschrieben wurde. Als Reaktionsgefäß diente ein solches aus Quarz von zylindrischer Form (Länge 3 cm, Durchmesser 7·5 cm, Inhalt einschließlich Zuleitungen 123 cm³) mit planen Stirnwänden. Belichtet wurde mit einer Quarzquecksilberlampe, die in end-on-Stellung brannte und mit 2·8 A bei 125 Volt belastet wurde. Bei der bromsensibilisierten Reaktion wurde Licht der Wellenlänge 436 mμ eingestrahlt, das durch die Schottfilter BG 12 und GG 3 aus dem *Hg*-Spektrum ausgesondert wurde. Es wurde bei praktisch 100%iger Absorption gearbeitet.

Im Verlaufe der Reaktion entstehen Chlor und Brom bzw. Bromchlorid. Die Extinktionskoeffizienten für $\lambda = 436$ mμ der drei absorbierenden Stoffe Brom, Chlor und Bromchlorid sind: $\alpha_{Br_2} = 6{\cdot}8$; $\alpha_{Cl_2} = 0{\cdot}07$; $\alpha_{BrCl} = 1{\cdot}2$. Der Unterschied in den Extinktionskoeffizienten ist so groß, daß die Absorption des Chlors stets zu vernachlässigen ist und die Absorption des Bromchlorids bei unseren Versuchsbedingungen ebenfalls ohne Bedeutung war.

Bei der chlorsensibilisierten Reaktion wurde, um einfache, d. h. konstante Absorptionsverhältnisse zu haben, das Licht der Wellenlänge 313 mμ verwendet. Diese Wellenlänge wurde deshalb als besonders günstig gefunden, weil hier die Extinktionskoeffizienten von Bromchlorid und Brom gegenüber dem des Chlors nicht ins Gewicht fallen. Brom absorbiert bei 313 mμ praktisch überhaupt nicht, der Extinktionskoeffizient des *BrCl* beträgt nur 0·2, dagegen der des Chlors 2·48. Es konnte also bei praktisch 100%iger Absorption durch Chlor gearbeitet werden.

Bei den Versuchen mit Licht der Wellenlänge 313 mμ mußte natürlich eine Quarzoptik verwandt werden, ebenso war die Platte, die sich zur Verhütung von Wärmeströmungen vorn auf dem Thermostaten befand, aus dünnem Uviolglas. Die hintere Glaswand des Thermostaten wurde bei Energiemessungen, bei denen sich die

[1]) K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 285.

Thermosäule hinter dem Thermostaten befand, fortgelassen. Als Lichtfilter diente eine 1 cm dicke, mit einer $^1/_{2000}$ mol. Kaliumchromatlösung gefüllte Küvette, deren Stirnwände aus einer Uviolglasplatte und einem Schottfilter UG 2 von je 1 mm Dicke bestanden.

Um den nicht monochromatischen Anteil des Lichtes berücksichtigen zu können — es waren stets einige Prozent ultrarotes Licht vorhanden — wurde die Lichtabsorption bei verschiedenen Brom- und Chlordrucken mit der Thermosäule gemessen. Aus der hieraus gewonnenen Kurve wurde dann für die einzelnen Versuche das Verhältnis $J_{abs.}/J_0$ bestimmt. Es zeigte sich, daß unter unseren Versuchsbedingungen bereits 100 mm Brom bzw. 130 mm Chlor jeweils das eingestrahlte Licht nach Korrektion des Ultrarotanteiles nahezu völlig absorbierten.

Darstellung und Reinigung der Gase: Brom, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff wurden, wie an anderer Stelle[1]) beschrieben, dargestellt bzw. gereinigt und aufbewahrt.

Das Trichlorbrommethan wurde durch Behandeln von Tetrachlorkohlenstoff mit Aluminiumbromid bei Zimmertemperatur dargestellt und, wie bei VESPER und ROLLEFSON[2]) beschrieben, gereinigt und destilliert.

A. Die durch Brom sensibilisierte Oxydation von CCl_3Br.

Es wurde eine große Anzahl von Versuchen ausgeführt, in denen alle wesentlichen Größen in systematischer Weise geändert wurden. In den folgenden Versuchen bedeutet Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in Grad Celsius, $\Sigma \Delta t$ die Summe der Belichtungszeiten in Minuten, P den Gesamtdruck, CCl_3Br, Br_2, N_2 usw. die Drucke der betreffenden Gase zu Beginn des Versuches in Millimeter Hg bei Versuchstemperatur, $QA_{gef.}$ die experimentell gefundene und $QA_{ber.}$ die nach einer später angegebenen Gleichung berechnete Quantenausbeute.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der CCl_3Br-Konzentration.

Die Versuche zeigten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei CCl_3Br-Drucken von 20 bis 50 mm Hg und Bromdrucken von etwa 100 mm Hg ungefähr mit der Wurzel aus dem CCl_3Br-Druck verläuft; bei höheren CCl_3Br-Drucken wurde die Abhängigkeit jedoch geringer,

[1]) K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 285; (B) **39** (1938) 352. [2]) H. G. VESPER und G. K. ROLLEFSON, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1455.

bei kleineren Drucken stärker. Es stellte sich schließlich heraus, daß, falls das Verhältnis $\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]}$ nicht zu groß wurde (es mußte kleiner als 4 sein), die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom CCl_3Br-Druck in der Form

$$\frac{[CCl_3Br]}{k + [CClBr_3] + kk' \frac{[Br_2]}{[O_2]}}, \qquad \text{(I)}$$

also für konstanten Brom- und Sauerstoffdruck durch einen Anschub der Form

$$\frac{[CCl_3Br]}{\text{const} + [CCl_3Br]} \qquad \text{(II)}$$

darstellbar war. Auf Grund dieser Gleichung hat man zu erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei sehr hohen CCl_3Br-Drucken nahezu unabhängig, und bei sehr kleinen CCl_3Br-Drucken ungefähr mit der 1. Potenz von diesem verläuft.

Steigt das Verhältnis $\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]}$ erheblich über den Wert 4 hinaus an, so wird man durch die Versuchsergebnisse dazu geführt, eine kompliziertere Gleichung zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit zu verwenden. Der Einfachheit halber werden zunächst die Versuche angegeben, bei denen $\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]} < 4$ ist.

Nr. 37. $T = 110°$. $CCl_3Br = 43{\cdot}1$ mm; $Br_2 = 99{\cdot}8$ mm; $O_2 = 348{\cdot}7$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$QA_{gef.}$	$QA_{ber.}$
0	491·6	—	—
15	494·8	1·66	1·76
30	497·6	1·46	1·60
50	500·9	1·30	1·42
70	503·9	1·18	1·18
95	507·0	0·98	0·92
120	509·4	0·70	0·64
∞	512·4	—	—

Nr. 43. $T = 110°$. $CCl_3Br = 98{\cdot}8$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}6$ mm; $O_2 = 343{\cdot}7$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$QA_{gef.}$	$QA_{ber.}$
0	543·1	—	—
11	546·8	2·64	2·62
24	551·1	2·60	2·52
38	555·4	2·40	2·42
53	559·8	2·30	2·30
68	564·0	2·20	2·16
85	568·3	1·98	2·02
92	571·8	1·62	1·84
111	575·8	1·64	1·66
∞	592·0	—	—

Nr. 40. $T = 110°$. $CCl_3Br = 177{\cdot}9$ mm; $Br_2 = 101{\cdot}1$ mm; $O_2 = 387{\cdot}5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$QA_{gef.}$	$QA_{ber.}$
0	666·5	—	—
10	670·5	3·14	3·10
21	674·8	3·06	3·06
35	680·1	2·98	3·02
49	685·4	2·96	2·96
64	690·9	2·88	2·90
80	696·6	2·80	2·82
96	702·1	2·70	2·74
113	707·7	2·58	2·64
131	713·4	2·48	2·52
151	719·4	2·36	2·38
169	724·6	2·26	2·24
188	729·6	2·06	2·06
212	735·2	1·84	1·84
∞	753·0	—	—

Die beiden folgenden Versuche 94 und 96 wurden zwar mit der gleichen, aber mit einer von der der übrigen Versuche abweichenden Lichtintensität ausgeführt, die nicht gemessen wurde. Sie sind also nur unter sich vergleichbar. Sie wurden ausgeführt, um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom CCl_3Br-Druck eindeutig festzulegen. Der Anfangsdruck des CCl_3Br wurde deshalb bei ihnen in möglichst starkem Maße geändert (1:28). Verliefe die Geschwindigkeit proportional mit der Wurzel aus der CCl_3Br-Konzentration, so sollte man für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten der beiden Versuche 5·75 erhalten, während man tatsächlich 3·87 findet. Das „Wurzelgesetz" gilt also sicherlich nicht. Mit dem Ausdruck II ($k = 41$ $k' = 0·8$) erhält man dagegen 3·95, also eine gute Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert.

Nr. 94. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 14·3$ mm; $Br_2 = 100·8$ mm; $O_2 = 243·1$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	358·2	—
18	360·3	1·17
43	362·9	1·04
80	364·9	0·52
∞	365·3	—

Nr. 96. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 399·1$ mm; $Br_2 = 98·9$ mm; $O_2 = 230·8$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	728·8	—
5	731·0	4·40
12	733·9	4·14
22	737·7	3·80

Der Einfluß des Broms und des Sauerstoffs.

Der Einfluß des Brom- und Sauerstoffdruckes ist an sich nur gering (siehe die Versuche 50, 43 und 35, 37).

Nr. 50. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 101·1$ mm; $Br_2 = 99·4$ mm; $O_2 = 98·0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$QA_{gef.}$	$QA_{ber.}$
0	298·5	—	—
15	302·9	2·30	2·24
30	307·1	2·20	2·12
47	311·2	1·90	2·00
65	315·3	1·80	1·86
86	319·7	1·64	1·72
109	324·0	1·46	1·54
136	328·7	1·36	1·32
171	333·1	0·96	1·10
211	337·6	0·90	0·86
∞	348·0	—	—

Nr. 35. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 44·0$ mm; $Br_2 = 193·4$ mm; $O_2 = 349·5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$QA_{gef.}$	$QA_{ber.}$
0	486·9	—	—
15	489·9	1·56	1·64
35	493·3	1·34	1·46
55	496·4	1·22	1·28
80	499·7	1·04	1·06
110	502·8	0·80	0·82
∞	507·9	—	—

Wird jedoch das Verhältnis $\frac{[Br_2]}{[O_2]}$ stark geändert, so ist ein deutlicher Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen, und

zwar in der Weise, daß diese mit wachsenden Werten von $\frac{[Br_2]}{[O_2]}$ abnimmt. In den Versuchen 53, 54 und 55 verhalten sich die $\frac{[Br_2]}{[O_2]}$-Werte zu Beginn wie $4:1:{}^1/_4$; dementsprechend steigt die Quantenausbeute von 1·0 (Versuch 53) bis zu 2·3 (Versuch 55) an.

Nr. 53. $T = 110°$. $CCl_3Br = 61·6$ mm; $Br_2 = 210·8$ mm; $O_2 = 50·4$ mm; $\frac{Br_2}{O_2} = 4$.

$\Sigma\,\Delta t$	P	$QA_{gef.}$	$QA_{ber.}$
0	322·8	—	—
25	325·9	0·98	1·02
55	329·4	0·92	0·90
90	332·7	0·74	0·76
130	336·1	0·66	0·64
180	339·9	0·60	0·50
240	343·7	0·50	0·36
300	346·3	0·34	0·24
370	348·4	0·24	0·16
∞	352·2	—	—

Nr. 54. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 63·7$ mm; $Br_2 = 210·5$ mm;
$O_2 = 200·2$ mm; $\frac{Br_2}{O_2} = 1$.

$\Sigma\,\Delta t$	P	$QA_{gef.}$	$QA_{ber.}$
0	474·8	—	—
17	478·3	1·62	1·76
36	482·0	1·52	1·64
55	485·3	1·36	1·48
75	488·5	1·26	1·34
99	491·9	1·12	1·18
129	495·4	0·92	0·98
166	498·7	0·70	0·78
207	501·4	0·52	0·56
∞	505·8	—	—

Nr. 55. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 79·0$ mm; $Br_2 = 103·1$ mm;
$O_2 = 393·0$ mm; $\frac{Br_2}{O_2} = \frac{1}{4}$.

$\Sigma\,\Delta t$	P	$QA_{gef.}$	$QA_{ber.}$
0	574·1	—	—
15	578·4	2·26	2·40
30	582·4	2·10	2·28
48	586·4	1·74	2·16
68	590·4	1·56	2·00
90	594·1	1·32	1·84
116	598·2	1·24	1·64
144	602·3	1·14	1·38
174	606·1	1·00	1·08
210	609·6	0·76	0·74
∞	612·9	—	—

Auf Grund dieser Versuchsergebnisse muß man annehmen, daß das Verhältnis $\frac{Br_2}{O_2}$ als additives Glied im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung auftritt.

Der Einfluß der Lichtintensität.

Um den Einfluß der Lichtintensität auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu prüfen, wurde diese bei einigen Versuchen mit Hilfe einer Drahtgitterblende auf ${}^1/_3$ (genau auf das 0·304fache) geschwächt.

Nr. 36. $T = 110°$ (Blende). $CCl_3Br = 43·2$ mm; $Br_2 = 100·2$ mm; $O_2 = 347·8$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	P	$QA_{gef.}$	$QA_{ber.}$
0	491·2	—	—
35	494·0	1·86	1·74
75	496·8	1·62	1·62
120	499·6	1·44	1·44
171	502·4	1·26	1·26
226	504·8	1·02	1·08
300	507·6	0·90	0·84
∞	512·2	—	—

$QA_{\text{ber.}}$ wurde unter der Annahme erhalten, daß $J_{\text{abs.}}$ mit der ersten Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht (siehe auch Versuch 37, S. 301).

Der Einfluß der Reaktionsprodukte und des Bromchlorids.

Um fetszustellen, ob die Reaktionsprodukte, $COCl_2$ und $BrCl$, die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, wurde zu den Reaktionsprodukten eines Versuches neues Trichlorbrommethan und neuer Sauerstoff zugegeben. Ferner wurde zwecks Bildung von $BrCl$ zu Beginn eines Versuches neben Brom auch Chlor zugesetzt. Ein Vergleich der Versuche 41 mit 42 und 97 mit 98 zeigt, daß Phosgen wie auch Bromchlorid keinen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit ausüben.

Nr. 41. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 112·6$ mm; $Br_2 = 100·2$ mm; $O_2 = 99·0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$QA_{\text{gef.}}$	$QA_{\text{ber.}}$
0	311·8	—	—
12	315·7	2·50	2·36
27	320·1	2·26	2·26
45	324·8	2·00	2·14
65	329·5	1·80	2·00
88	334·6	1·70	1·87
112	340·8	1·98 } 1·63	1·62 } 1·51
136	344·8	1·28 }	1·40 }
166	349·8	1·28	1·18
186	353·9	1·06	0·94
∞	368·1	—	—

Nr. 42. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 70·9$ mm; $O_2 = 123·4$ mm; $Br_2 = 100·2$ mm, ferner die Reaktionsprodukte von Versuch 41.

$\Sigma \Delta t$	P	$QA_{\text{gef.}}$	$QA_{\text{ber.}}$
0	506·1	—	—
15	509·4	1·72	1·82
35	513·5	1·60	1·72
55	517·3	1·50	1·54
76	521·0	1·40	1·38
104	525·0	1·12	1·18
136	529·2	1·02	0·96
175	533·4	0·72	0·70
∞	540·0	—	—

Nr. 97[1]). $T = 110°$.
$CCl_3Br = 45·4$ mm; $Br_2 = 99·1$ mm; $O_2 = 344·0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t \cdot 10$
0	488·5	—
14	490·8	1·64
32	493·6	1·55
55	496·9	1·43
83	500·7	1·36
118	504·6	1·11
∞	511·0	—

Nr. 98[1]). $T = 110°$.
$CCl_3Br = 45·4$ mm; $Br_2 = 102·0$ mm; $Cl_2 = 1·5$ mm; $BrCl = 17·6$ mm[2]); $O_2 = 342·8$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t \cdot 10$
0	509·3	—
14	511·6	1·64
32	514·4	1·55
55	517·8	1·48
83	521·4	1·29
∞	531·8	—

[1]) Die Versuche 97 und 98 wurden mit einer anderen Lichtintensität als die übrigen Versuche durchgeführt; sie sind deshalb nur untereinander vergleichbar.
[2]) Berechnet nach Angaben von E. Victor, Dissertation Berlin 1935.

Der Einfluß des Gesamtdruckes.

Zur Erhöhung des Gesamtdruckes wurde Stickstoff zugesetzt. Diese Versuche zeigten keine merkliche Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber denen ohne Zusatzgase.

Nr. 31. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 41·1$ mm; $Br_2 = 102·4$ mm;
$O_2 = 55·4$ mm; $N_2 = 291·6$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	P	$QA_{gef.}$	$QA_{ber.}$
0	486·2	—	—
20	489·1	1·12	1·12
45	492·4	1·02	0·96
75	496·0	0·92	0·76
110	498·2	0·58	0·56
150	500·8	0·50	0·38
∞	506·6	—	—

Nr. 32. $T = 110°$ (mit Blende).
$CCl_3Br = 41·6$ mm; $Br_2 = 102·2$ mm;
$O_2 = 55·3$ mm; $N_2 = 291·6$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	P	$QA_{gef.}$	$QA_{ber.}$
0	486·5	—	—
55	488·8	0·96	1·14
120	491·4	0·90	1·02
200	494·3	0·84	0·84
280	497·0	0·78	0·72
∞	507·1	—	—

Nach den bisherigen Versuchsergebnissen sollte man erwarten, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. die Quantenausbeute durch die folgende Gleichung (III) darstellen ließe:

$$\frac{d[CCl_3Br]}{dt} \Big/ J_{abs.} = QA = \frac{C \cdot [CCl_3Br]}{k + kk' \frac{[Br_2]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}. \qquad \text{(III)}$$

Für hohe CCl_3Br-Drucke sollte die Quantenausbeute demnach einem Grenzwert C zustreben, der auch bei Erhöhung der Temperatur nicht überschritten werden dürfte. Durch graphische Extrapolation der bisher angegebenen Ergebnisse und der im folgenden angegebenen, bei 130° C ausgeführten Versuche erhält man für C einen Wert von ungefähr 4. Die Geschwindigkeitsgleichung lautet demnach:

$$QA = \frac{4[CCl_3Br]}{k + kk' \frac{[Br_2]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}. \qquad \text{(IV)}$$

Nr. 12. $T = 130°$.
$CCl_3Br = 40·8$ mm; $Br_2 = 101·4$ mm;
$O_2 = 343·5$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	P	$QA_{gef.}$	$QA_{ber.}$
0	485·7	—	—
20	488·3	1·86	1·99
45	491·0	1·55	1·85
70	493·6	1·49	1·67
100	496·6	1·43	1·45
135	499·7	1·27	1·14
190	502·8	0·80	0·78
∞	506·1	—	—

Nr. 15. $T = 130°$.
$CCl_3Br = 68·2$ mm; $Br_2 = 102·5$ mm;
$O_2 = 343·5$ mm.

$\Sigma\,\Delta t$	P	$QA_{gef.}$	$QA_{ber.}$
0	514·2	—	—
20	517·4	2·29	2·52
43	521·0	2·24	2·41
68	524·5	2·00	2·27
95	528·3	2·02	2·10
130	532·8	1·85	1·88
170	537·4	1·64	1·58
230	542·1	1·12	1·17
∞	548·3	—	—

Nr. 14. $T = 130°$.
$CCl_3Br = 209{\cdot}6$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}9$ mm;
$O_2 = 342{\cdot}8$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$QA_{\text{gef.}}$	$QA_{\text{ber.}}$
0	653·3	—	—
12	656·4	3·69	3·39
27	660·1	3·52	3·36
42	663·7	3·43	3·33
68	669·9	3·40	3·29
94	675·7	3·18	3·23
124	682·4	3·18	3·17
154	689·3	3·28	3·09
199	698·0	2·76	2·98
244	706·5	2·70	2·85
∞	758·1	—	—

Nr. 13. $T = 130°$.
$CCl_3Br = 286{\cdot}0$ mm; $Br_2 = 100{\cdot}7$ mm;
$O_2 = 331{\cdot}0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$QA_{\text{gef.}}$	$QA_{\text{ber.}}$
0	717·7	—	—
12	720·9	3·81	3·53
24	724·0	3·68	3·51
40	727·8	3·41	3·49
60	732·6	3·43	3·48

Nr. 20. $T = 130°$.
$CCl_3Br = 407{\cdot}0$ mm; $Br_2 = 98{\cdot}9$ mm;
$O_2 = 349{\cdot}0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$QA_{\text{gef.}}$	$QA_{\text{ber.}}$
0	854·9	—	—
12	858·5	3·83	3·66
27	863·0	3·83	3·65
42	867·4	3·73	3·64
58	872·1	3·75	3·63

Die Übereinstimmung der mit Hilfe der Gleichung (IV) berechneten Werte mit den experimentell gefundenen wird aber schlechter und schlechter, je mehr das Verhältnis $\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]}$ anwächst. Nimmt es Werte an, die erheblich über 4 liegen, so hört der Gültigkeitsbereich von Gleichung (IV) überhaupt auf. Für den allerdings sehr hohen und experimentell unter unseren Bedingungen nur schwer realisierbaren Wert $\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]} = 40$ erhält man z. B. eine Quantenausbeute von 15 Moleküle/$h\nu$.

Es ist nun gelungen, auf Grund eines Schemas, das wir der Reaktion zugrunde legten, siehe S. 318, eine Gleichung (V) abzuleiten, die die Versuche unter allen hier angegebenen Versuchsbedingungen recht gut darzustellen gestattet.

$$QA = \frac{4\,[CCl_3Br]\left(1 + k''\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]}\right)}{k + kk'\frac{[Br_2]}{[O_2]} + kk''\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]} + kk'k''\frac{[CCl_3Br]}{O_2} + [CCl_3Br]}. \qquad (V)$$

Bei Berücksichtigung der verschiedenen Werte für k, k' und k'' (siehe S. 308) ersieht man sofort, daß Gleichung (V) für kleine Werte von $\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]}$ in Gleichung (IV) übergeht. Aus diesem Grunde und insbesondere auch deswegen, weil sich mit Gleichung (IV) sehr viel bequemer arbeiten läßt, wurden die meisten Versuche mit Gleichung (IV)

berechnet und Gleichung (V) nur auf solche mit großen Werten von $\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]}$ (Versuch 24, 25, 26) angewendet.

Nr. 24[1]). $T = 130°$. $CCl_3 = 390·0$ mm; $Br = 9·9$ mm; $O_2 = 387·1$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$	$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	787·0	—	32	808·9	6·2
6	790·6	6·0	40	813·9	6·2
12	794·7	6·8	48	819·1	6·5
18	799·7	8·3	60	825·6	5·4
24	803·9	7·0			

Für $\Delta p/\Delta t = 0·6$ ist $QA_{\text{gef.}} = 15$ und $QA_{\text{ber.}} = 14$.

Nr. 25[1]). $T = 130°$.
$CCl_3Br = 388·0$ mm; $Br_2 = 21·2$ mm; $O_2 = 386·1$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	795·3	—
6	798·8	5·8
12	802·7	6·5
18	806·8	6·8
26	811·9	6·4
34	816·9	6·2
42	821·5	5·7

Für $\Delta p/\Delta t = 0·58$ ist $QA_{\text{gef.}} = 10·4$ und $QA_{\text{ber.}} = 9·4$.

Nr. 26[1]). $T = 130°$.
$CCl_3Br = 379·6$ mm; $Br_2 = 41·2$ mm; $O_2 = 393·1$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	813·9	—
6	816·7	4·7
12	819·9	5·3
18	823·1	5·3
26	827·1	5·0
34	831·1	5·0

Für $\Delta p/\Delta t = 0·47$ ist $QA_{\text{gef.}} = 6·8$ und $QA_{\text{ber.}} = 6·8$.

Der Temperaturkoeffizient der Reaktion.

Der Temperaturkoeffizient wurde zwischen 90° bis 130° C bestimmt. Er ist, wie zu erwarten, klein und beträgt im Mittel zwischen den angegebenen Temperaturgrenzen 1·09. Bei der Berechnung wurde natürlich auf Versuche zurückgegriffen, die mit möglichst gleichen Konzentrationsverhältnissen ausgeführt waren (z. B. Versuch 48, 37, 45).

Nr. 48. $T = 90°$.
$CCl_3Br = 43·9$ mm; $Br_2 = 100·3$ mm; $O_2 = 348·4$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$QA_{\text{gef.}}$	$QA_{\text{ber.}}$
0	492·6	—	—
20	495·4	1·52	1·48
42	498·8	1·26	1·34
66	502·0	1·08	1·16
97	505·4	0·90	0·94
137	508·9	0·72	0·70
∞	514·0	—	—

Nr. 45. $T = 130°$.
$CCl_3Br = 44·9$ mm; $Br_2 = 98·7$ mm; $O_2 = 348·7$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$QA_{\text{gef.}}$	$QA_{\text{ber.}}$
0	492·3	—	—
12	495·6	2·04	2·12
24	498·7	1·88	1·90
40	502·4	1·72	1·68
60	506·3	1·44	1·40
82	509·7	1·14	1·08
∞	514·1	—	—

[1]) Das Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn der Versuche 24, 25 und 26 beruht auf einer Zunahme der Absorption während des Reaktionsablaufes. Infolge des geringen Bromdruckes ist die Lichtabsorption zu Beginn nur unvollständig und nimmt entsprechend den bei der Reaktion enstehenden Brom- und Chlormengen zu.

Für die verschiedenen Temperaturen ergaben sich für die Konstanten folgende Werte:

Tabelle 1.

T °C	k	k'	k''
90	60	0·55	1/9
110	41	0·80	1/9
130	28	1·18	1/9

Die im Nenner von Gleichung (V) auftretenden Konstanten werden damit:

Tabelle 2.

T °C	k	$k \cdot k'$	$k \cdot k''$	$k \cdot k' \cdot k''$
90	60	33	6·7	3·7
110	41	33	4·6	3·7
130	28	33	3·1	3·7

k und $k \cdot k'$ sind also groß gegen $k \cdot k''$ und $k \cdot k' \cdot k''$. Hierdurch wird der Übergang von Gleichung (V) in Gleichung (IV) erleichtert.

Bevor nun die Diskussion der Ergebnisse weiter fortgeführt und mit der Aufstellung eines Reaktionsmechanismus begonnen wird, soll die durch Chlor sensibilisierte Oxydation besprochen werden. Die Kenntnis der hierbei gewonnenen Ergebnisse ist für das Verständnis der durch Brom sensibilisierten Reaktion von Wichtigkeit.

B. Die durch Chlor sensibilisierte Oxydation von CCl_3Br[1]).

Typisch für die chlorsensibilisierte Oxydation ist, abgesehen von einer großen Absolutgeschwindigkeit, zunächst die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn eines Versuches außerordentlich stark abfällt. Dies ist, wie sich später herausstellte, auf einen hemmenden Einfluß des im Verlaufe der Reaktion gebildeten Bromchlorids bzw. Broms zurückzuführen. Die Geschwindigkeiten der einzelnen Versuche konnten daher nur schwer miteinander verglichen werden. Aus diesem Grunde wurde $\Delta p / \Delta t$ graphisch auf die Zeit Null extrapoliert. Trotzdem hierbei log $\Delta p / \Delta t$ gegen $\Sigma \Delta t$ aufgetragen wurde, wiesen die erhaltenen Kurven noch beträchtliche Krümmungen auf, so daß die Extrapolation auf die Anfangsgeschwindigkeit mit einer gewissen Unsicherheit verknüpft war. Indessen reichte die Genauigkeit dieser Methode zum Vergleich der Versuche aus.

[1]) Diese Versuche wurden in einem neuen Reaktionsgefäß durchgeführt. Es hatte ähnliche Ausmaße wie das eingangs beschriebene. Sein Inhalt betrug 135 cm³.

Der Einfluß des CCl_3Br auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Nr. 82. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 45{\cdot}3$ mm; $Cl_2 = 133{\cdot}3$ mm;
$O_2 = 345{\cdot}9$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	524·5	—
2	526·6	10·5
7	529·4	5·60
15	532·0	3·25
25	534·0	2·00
40	536·2	1·47
65	538·6	0·96
101	541·3	0·75
152	543·9	0·51
∞	546·2	—

Anfangsgeschwindigkeit 1·6 mm/Min.

Nr. 76. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 91{\cdot}5$ mm; $Cl_2 = 132{\cdot}3$ mm;
$O_2 = 345{\cdot}1$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	568·9	—
7	575·8	9·86
22	581·8	4·00
44	587·7	2·68
74	592·9	1·73
119	598·0	1·13
174	602·2	0·76
284	606·7	0·41
∞	611·6	—

Anfangsgeschwindigkeit 2·1 mm/Min.

Nr. 81. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 137{\cdot}6$ mm; $Cl_2 = 131{\cdot}6$ mm;
$O_2 = 343{\cdot}7$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	612·9	—
1	615·0	21·0
2·5	617·3	15·3
6	620·0	7·7
11	623·0	6·0
18	625·8	4·0
30	630·4	3·8
48	635·2	2·7
73	640·6	2·2
108	645·7	1·5
153	651·0	1·2
212	656·3	0·9
∞	676·1	—

Anfangsgeschwindigkeit 2·9 mm/Min.

Die Versuche zeigen in eindeutiger Weise, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional mit der Wurzel aus der Trichlorbrommethankonzentration verläuft. Nimmt man die Anfangsgeschwindigkeit von Versuch 82 als Bezugsgrundlage, so errechnen sich für die Versuche 76 und 81 mit dem Wurzelgesetz, in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, Anfangsgeschwindigkeiten von 2·2 bzw. 2·7.

Der Einfluß der Lichtintensität.

Versuche mit einer in den Strahlengang gebrachten Drahtgitterblende, die die Lichtintensität auf das 0·304fache schwächte, er-

brachten den Nachweis, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von der Wurzel des absorbierten Lichtes abhängt.

Nr. 72. $T = 110°$ (ohne Blende).
$CCl_3Br = 45{\cdot}5$ mm; $Cl_2 = 131{\cdot}5$ mm; $O_2 = 345{\cdot}9$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	522·9	—
6	527·9	8·3
16	531·4	3·5
37	535·7	2·1
64	539·1	1·3
100	541·9	0·8
∞	545·6	—

Anfangsgeschwindigkeit 1·33 mm/Min.

Nr. 61. $T = 110°$ (mit Blende).
$CCl_3Br = 45{\cdot}1$ mm; $Cl_2 = 100{\cdot}6$ mm; $O_2 = 347{\cdot}3$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	493·0	—
10	497·0	4·0
32	500·5	1·6
72	504·1	0·9
122	507·1	0·6
192	510·0	0·4
∞	514·7	—

Anfangsgeschwindigkeit 0·76 mm/Min.

Unter der Annahme, daß die Reaktion proportional der Wurzel des absorbierten Lichtes verläuft, berechnet sich die Anfangsgeschwindigkeit von Versuch 72 aus der von Versuch 61 zu $0{\cdot}76/\sqrt{0{\cdot}304} = 1{\cdot}37$, während 1·33 gefunden wurde.

Der Einfluß des Chlors und des Sauerstoffs.

Versuche bei verschiedenen Chlordrucken ergaben, daß Cl_2, die gleiche absorbierte Lichtmenge voraussetzt, die Anfangsgeschwindigkeit nicht beeinflußt.

Nr. 69. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 44{\cdot}3$ mm; $Cl_2 = 200{\cdot}0$ mm; $O_2 = 345{\cdot}4$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	589·7	—
4	593·3	9·00
12	596·7	4·25
27	600·1	2·27
50	603·3	1·39
80	606·4	1·03
130	608·5	0·42
∞	610·8	—

Anfangsgeschwindigkeit 1·55 mm/Min.

Nr. 68. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 46{\cdot}4$ mm; $Cl_2 = 299{\cdot}4$ mm; $O_2 = 343{\cdot}5$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	689·3	—
3	692·2	9·67
9	695·0	4·67
20	698·0	2·73
40	701·2	1·60
70	704·4	1·07
120	707·0	0·52
∞	711·3	—

Anfangsgeschwindigkeit 1·55 mm/Min.

Wird das Verhältnis $\frac{[Cl_2]}{[O_2]}$ sehr groß, so macht sich neben der Oxydation in steigendem Maße eine Chlorierung des CCl_3Br bemerkbar: $CCl_3Br + Cl_2 = CCl_4 + BrCl$. Da diese Reaktion zwar CCl_3Br verbraucht, aber mit keiner Druckänderung verbunden ist, so erhält man, wenn neben der Oxydation eine Chlorierung stattfindet, nach Reaktionsende eine geringere Druckzunahme als bei alleiniger Oxyda-

tion. In Versuch 70, in dem das Verhältnis $\frac{[Cl_2]}{[O_2]}$ ungefähr 6 beträgt, wird dies klar ersichtlich.

Nr. 70. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 45{\cdot}4$ mm; $Cl_2 = 300{\cdot}8$ mm;
$O_2 = 49{\cdot}9$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	396·1	—
6	399·4	5·50
21	402·2	1·87
51	404·5	0·77
111	406·9	0·40
∞	407·8	—

Zu erwarten war eine Druckzunahme von 22·7 mm, tatsächlich gefunden wurde nur eine solche von 11·7 mm. Das Trichlorbrommethan war nur etwa zur Hälfte oxydiert, der restliche Teil dagegen chloriert worden. Bei kleinerem Verhältnis $\frac{[Cl_2]}{[O_2]}$ tritt die Chlorierung mehr und mehr zurück und bei $\frac{[Cl_2]}{[O_2]} = 1$ hat man, wie aus Versuch 68 folgt, nur zu etwa 4% Chlorierung. Steigt also das Verhältnis $\frac{[Cl_2]}{[O_2]}$ nicht wesentlich über 1, so kann die Chlorierung unberücksichtigt bleiben, und die Konzentration des Sauerstoffes ist praktisch ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Der Einfluß des Gesamtdruckes.

Nr. 99. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 44{\cdot}8$ mm; $Cl_2 = 132{\cdot}4$ mm;
$O_2 = 150{\cdot}4$ mm.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	327·5	—
2	329·6	10·5
8	332·0	4·00
16	334·2	2·75
28	336·4	1·83
46	338·5	1·17
76	341·1	0·87
126	343·9	0·56
206	346·1	0·28

Enddruck wurde nicht bestimmt.
Anfangsgeschwindigkeit 1·6 mm/Min.

Nr. 100. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 45{\cdot}4$ mm; $O_2 = 150{\cdot}4$ mm;
$N_2 = 392{\cdot}5$ mm; $Cl_2 = 131{\cdot}3$ mm.

$\Delta\Sigma t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	719·6	—
2	721·6	10·0
8	723·8	3·67
16	726·0	2·75
28	727·9	1·58
46	730·1	1·22
76	732·7	0·87

Enddruck wurde nicht bestimmt.
Anfangsgeschwindigkeit 1·6 mm/Min.

Da sich beide Versuche innerhalb der Fehlergrenze nicht voneinander unterscheiden, ist gezeigt, daß Erhöhung des Gesamtdruckes ohne Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Die Hemmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Bromchlorid.

Aus dem starken Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit am Anfang der Versuche war zu schließen, daß irgendein im Verlaufe der Reaktion entstehendes Produkt einen hemmenden Einfluß haben müßte. Nun hatten VESPER und ROLLEFSON[1]) bei der Chlorierung des CCl_3Br in der Gasphase einen hemmenden Einfluß des Bromchlorids gefunden. Da bei ihren Versuchen außer Chlor auch das Bromchlorid absorbierte, schrieben sie die hemmende Wirkung des $BrCl$ zum größten Teil einem Filtereffekt zu. Dieser Effekt konnte nun bei unseren Versuchen infolge der geeigneten Wahl der Wellenlänge nicht auftreten. Trotzdem wurde auch bei der hier beschriebenen Oxydation des CCl_3Br eine starke Hemmung durch Bromchlorid, und zwar nahezu proportional der zugesetzten Bromchloridmenge, gefunden (Versuche 73, 74 und 75).

Nr. 73. $T=110°$.
$BrCl=12$ mm (berechnet)[2]).
$CCl_3Br=45{\cdot}1$ mm; $Cl_2=134{\cdot}6$ mm;
$Br_2=0{\cdot}7$ mm; $O_2=345{\cdot}9$ mm.

$\Sigma\, \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	538·3	—
10	542·0	3·70
28	546·0	2·22
53	549·7	1·48
85	553·1	1·06
135	556·4	0·66
∞	560·5	—

Anfangsgeschwindigkeit 0·56 mm/Min.

Nr. 74. $T=110°$.
$BrCl=24{\cdot}8$ mm (berechnet)[2]).
$CCl_3Br=44{\cdot}9$ mm; $Cl_2=132{\cdot}3$ mm;
$Br_2=2{\cdot}4$ mm; $O_2=345{\cdot}9$ mm.

$\Sigma\, \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	550·3	—
15	553·7	2·27
35	557·2	1·75
65	561·0	1·27
105	564·4	0·85
160	567·4	0·55
∞	571·3	—

Anfangsgeschwindigkeit 0·29 mm/Min.

Nr. 75. $T=110°$.
$BrCl=49{\cdot}4$ mm (berechnet)[2]).
$CCl_3Br=45{\cdot}1$ mm; $Cl_2=130{\cdot}7$ mm;
$Br_2=10{\cdot}5$ mm; $O_2=344{\cdot}9$ mm.

$\Sigma\, \Delta t$	P	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	580·6	—
25	583·7	1·24
60	586·9	0·91
105	590·1	0·71
165	593·9	0·63
245	596·5	0·33
∞	601·0	—

Anfangsgeschwindigkeit 0·15 mm/Min.

[1]) H. G. VESPER und G. K. ROLLEFSON, loc. cit. [2]) Berechnet nach Angaben von E. VICTOR, Dissertation Berlin 1935.

Die Quantenausbeute.

Die Versuche ergaben schon qualitativ, daß die chlorsensibilisierte sehr viel schneller verläuft als die bromsensibilisierte Reaktion. Durch Messung der Lichtintensität konnte festgestellt werden, daß bei den Versuchen Quantenausbeuten bis zu 400 Moleküle/$h\nu$ auftraten. Bei Bersuch 78 und 79 betrug die absorbierte Lichtintensität $J_{abs.} = 1 \cdot 7 \cdot 10^{15}\ h\nu$/Min.

Nr. 78. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 15 \cdot 8$ mm; $Cl_2 = 131 \cdot 6$ mm;
$O_2 = 260 \cdot 0$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t \cdot 10$
0	407·4	—
4	409·5	5·25
16	411·8	1·92
46	414·1	0·77
∞	415·1	—

Anfangsgeschwindigkeit 0·92 mm/Min. entsprechend einer Quantenausbeute von 37 Moleküle/$h\nu$.

Nr. 79. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 362 \cdot 7$ mm; $Cl_2 = 128 \cdot 6$ mm;
$O_2 = 228 \cdot 3$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t \cdot 10$
0	719·4	—
0·5	722·0	52·0
1·5	724·4	24·0
3·5	728·0	18·0
6	730·9	11·6
10	734·7	9·50
15	738·5	7·60
22	743·0	6·43
32	747·6	4·60

Anfangsgeschwindigkeit 10·2 mm/Min. entsprechend einer Quantenausbeute von 406 Moleküle/$h\nu$.

Der Temperaturkoeffizient.

Versuche bei Temperaturen zwischen 80° und 110° C ergaben für je 10° Temperaturerhöhung einen Temperaturkoeffizienten von 1·3, entsprechend einer Aktivierungsenergie von 7·6 kcal für die Gesamtreaktion.

Nr. 88. $T = 80°$.
$CCl_3Br = 45 \cdot 4$ mm; $Cl_2 = 134 \cdot 0$ mm;
$O_2 = 342 \cdot 6$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t \cdot 10$
0	522·0	—
5	524·0	4·00
17	526·4	2·00
40	529·1	1·17
75	531·8	0·77
120	534·2	0·53
190	537·4	0·46
280	540·3	0·32
∞	544·0	—

Anfangsgeschwindigkeit 0·66 mm/Min.

Nr. 87. $T = 90°$.
$CCl_3Br = 45 \cdot 1$ mm; $Cl_2 = 133 \cdot 9$ mm;
$O_2 = 344 \cdot 7$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t \cdot 10$
0	523·7	—
3	525·5	6·00
8	527·5	4·00
20	529·9	2·00
37	532·0	1·24
59	534·3	1·05
90	536·8	0·81
130	539·4	0·65
200	542·2	0·40
∞	546·0	—

Anfangsgeschwindigkeit 1·0 mm/Min.

Nr. 90. $T = 110°$.
$CCl_3Br = 45{\cdot}3$ mm; $Cl_2 = 133{\cdot}5$ mm;
$O_2 = 343{\cdot}3$ mm.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Delta p / \Delta t \cdot 10$
0	522·1	—
2	524·3	11·0
6	526·5	5·5
14	529·3	3·5
25	531·6	2·1
40	533·8	1·5
65	536·3	1·0
∞	544·0	—

Anfangsgeschwindigkeit 1·55 mm/Min.

Faßt man die Ergebnisse sämtlicher Versuche zusammen, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die chlorsensibilisierte Phosgenbildung aus Trichlorbrommethan in erster Näherung durch die folgende Geschwindigkeitsgleichung beschrieben werden kann:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k \cdot \frac{J_{\text{abs.}}^{1/2} [CCl_3Br]^{1/2}}{1 + m[BrCl]}. \qquad \text{(V a)}$$

In ihrem späteren Verlauf wird die Reaktion sehr viel komplizierter. Es ist dies insbesondere durch Reaktionen des entstehenden Broms bedingt. Die obige Geschwindigkeitsgleichung gilt dementsprechend nur für den Anfang der Reaktion. Die genaue Bestimmung des Faktors m im Nenner der Gleichung stößt ebenfalls auf Schwierigkeiten, da, wie weiter unten erläutert wird, außer der Bromchloridhemmung auch eine Bromhemmung zu berücksichtigen ist und beide Effekte sich nicht ohne weiteres voneinander trennen lassen.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Im folgenden soll versucht werden, die Versuchsergebnisse zu deuten, d. h. einen Reaktionsmechanismus zu finden, der zu dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz führt. In nahezu vollständiger Weise ist dies jedoch nur bei der bromsensibilisierten Reaktion gelungen.

Was die Primärreaktion anbetrifft, so ist sie in beiden Fällen durch das verwendete Licht gegeben[1]):

$$Br_2 + h\nu_{4358} = Br + Br \qquad (1)$$

$$Cl_2 + h\nu_{3130} = Cl + Cl. \qquad (\text{I})$$

[1]) Im folgenden werden die Teilreaktionen des Schemas der durch Br_2 sensibilisierten Reaktion mit arabischen Ziffern (1, 2, 3) und die entsprechenden Reaktionen der durch Cl_2 sensibilisierten Reaktion mit römischen Ziffern bezeichnet.

Hieran schließt sich notwendigerweise eine Reaktion der Brom- bzw. Chloratome mit dem Trichlorbrommethan an.

Sieht man von dem aus energetischen Gründen unwahrscheinlichen Fall ab, daß hierbei unter $BrCl$- bzw. Cl_2-Bildung ein Cl-Atom aus CCl_3Br genommen wird und CCl_2Br-Radikale entstehen, so hat man hier die Reaktionen (2) bzw. (II) zu erwarten:

$$CCl_3Br + Br = CCl_3 + Br_2 \qquad (2)$$

$$CCl_3Br + Cl = CCl_3 + BrCl. \qquad (II)$$

Da durch (2) und (II) das gleiche Radikal entsteht, müssen die Reaktionen (3) und (III) die gleichen sein. Es kommt hierfür nur eine Reaktion der CCl_3-Radikale mit Sauerstoff in Frage. Sie muß, da der Sauerstoff nur einen geringen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, rasch vonstatten gehen. Es bildet sich hierbei wahrscheinlich ein Peroxyd, das unter Phosgenbildung weiter zerfällt, während gleichzeitig ein Kettenträger, allem Anschein nach ClO, entsteht:

$$CCl_3 + O_2 = CO_2Cl_3 \qquad (3) \text{ und } (III)$$

$$CO_2Cl_3 \rightarrow COCl_2 + ClO. \qquad (3a) \text{ und } (IIIa)$$

Bis zu diesem Punkte verläuft die durch Brom und die durch Chlor sensibilisierte Reaktion vollkommen analog. Um den in beiden Fällen so verschiedenen Reaktionsablauf deuten zu können, muß man annehmen, daß von nun an, also von Reaktion (3), (3a) ab die beiden Reaktionen auf getrennten Wegen ablaufen.

Der am meisten ins Auge fallende Unterschied der beiden Reaktionen bestand darin, daß bei der durch Brom sensibilisierten Oxydation die Quantenausbeute im allgemeinen $\left(\text{nicht zu großes } \frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]}\right)$ den Grenzwert 4 nicht überschritt, während die durch Chlor sensibilisierte Reaktion zu Beginn sehr hohe Quantenausbeuten zeigte, die schnell mit fortschreitender Reaktion abfielen.

Die hohe Quantenausbeute der letzteren Reaktion ist offenbar so zu deuten, daß der nach (IIIa) gebildete Kettenträger schnell mit CCl_3Br unter Bildung von Phosgen und Rückbildung eines neuen Kettenträgers reagiert. Man kann demnach Reaktion (IV) mit großer Sicherheit angeben:

$$CCl_3Br + ClO = COCl_2 + Cl_2 + Br. \qquad (IV)$$

Zur Deutung der geringen Quantenausbeute der durch Brom sensibilisierten Reaktion muß man nun verlangen, daß bei Gegen-

wart von genügend Brom der Kettenträger (*ClO*) verschwindet, etwa nach Reaktion:

$$ClO + Br_2 = BrO + BrCl, \quad (4)$$

und daß sich das hierbei gebildete *BrO* in seinen Reaktionen in charakteristischer Weise vom *ClO* unterscheidet.

Während *ClO* mit CCl_3Br unter Bildung eines Kettenträgers reagiert (IV), muß man vom *BrO* fordern, daß es bei jeder Reaktion mit CCl_3Br ein Molekül Phosgen liefert, ohne daß ein Kettenträger rückgebildet wird. Ein möglicher Weg hierzu wären die Reaktionen (5) und (5a):

$$CCl_3Br + BrO = COCl_3 + Br_2 \quad (5)$$

$$2\,COCl_3 = 2\,COCl_2 + Cl_2. \quad (5a)$$

Werden alle *ClO*-Radikale durch Reaktion mit Brom in *BrO* übergeführt und reagiert jedes *BrO* nach (5), so erhält man für die bromsensibilisierte Oxydation, wie es die Experimente verlangen, die maximale Quantenausbeute 4. Ist jedoch nicht genügend Brom vorhanden, d. h. wächst das Verhältnis $\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]}$ stark an, so können nicht mehr alle *ClO*-Radikale nach (4) durch Reaktion mit Brom verschwinden, sie werden vielmehr in steigendem Maße direkt mit dem CCl_3Pr reagieren.

$$CCl_3Br + ClO = COCl_2 + Cl_2 + Br. \quad (6)$$

Diese Reaktion, die identisch mit Teilreaktion (IV) der durch Chlor sensibilisierten Reaktion ist, bedingt naturgemäß ein Ansteigen der Quantenausbeute auf Werte oberhalb von 4 Moleküle/$h\nu$. Es entsteht Phosgen unter Rückbildung eines Kettenträgers. Wie die Versuche gezeigt haben, wird Reaktion (6) vorherrschend, wenn $\frac{[CCl_3Br]}{[Br]} > 4$ ist.

Was nun die experimentell gefundene Bromhemmung betrifft, so ist sie sicherlich durch die der Reaktion (2) entsprechenden Rückreaktion (7) bedingt.

$$CCl_3 + Br_2 = CCl_3Br + Br. \quad (7)$$

Da nicht alle Bromatome nach (2) reagieren, sondern auch solche durch den Kettenabbruch (8) verbraucht werden, macht sich das Auftreten von (7) als Hemmung bemerkbar.

Das Schema für die durch Brom sensibilisierte Reaktion ist vollständig, wenn auch der Kettenabbruch festliegt. Da die Lichtintensität mit der 1. Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht,

so kommt hier nur eine Reaktion in Frage, die in bezug auf die Konzentration des Kettenträgers von der 1. Ordnung ist, z. B. die Diffusion der Bromatome an die Wand.

$$Br \xrightarrow[\text{Wand}]{} {}^1/_2 Br_2. \tag{8}$$

Um nun wieder auf die durch Chlor sensiblilisierte Oxydation zurückzugehen, so kann mit großer Sicherheit angenommen werden, daß der steile Abfall der Quantenausbeute zu Beginn der Reaktion offenbar dadurch bedingt ist, daß sich das sehr reaktionsfähige ClO mit dem gebildeten Brom bzw. Bromchlorid zu BrO umsetzt.

$$ClO + BrCl = BrO + Cl_2 \tag{V}$$
$$ClO + Br_2 = BrO + BrCl. \tag{Va}$$

Die Hemmung durch zugesetztes Bromchlorid erklärt sich auf die gleiche Weise.

Die folgenden Reaktionen (VI) dürfen ebenfalls nicht unberücksichtigt bleiben:

$$CCl_3 + Br_2 = CCl_3Br + Br \tag{VI}$$
$$BrCl + Cl = Cl_2 + Br + 5{\cdot}7 \text{ kcal} \tag{VIa}$$
$$Br_2 + Cl = BrCl + Br + 6{\cdot}0 \text{ kcal.} \tag{VIb}$$

Alle diese Reaktionen stellen ebenfalls eine, wenn auch bei weitem nicht so starke Hemmung wie die Reaktion (V) dar. Die Hemmung kann deswegen nicht sehr groß sein, da die Bromatome ihrerseits ebenfalls recht schnell mit CCl_3Br reagieren. Es ist jedoch außerdem zu berücksichtigen, daß die Bromatome mit anderer Geschwindigkeit verschwinden als die Chloratome. Schließlich treten, sobald Brom anwesend ist, auch noch alle die Reaktionen auf, die bei der durch Brom sensibilisierten Reaktion besprochen wurden.

Was den Kettenabbruch anbelangt, so muß er, so lange kein oder nur wenig Brom vorhanden ist, entsprechend der $\sqrt{J_{\text{abs.}}}$ in der Geschwindigkeitsgleichung in bezug auf den Kettenträger bimolekular verlaufen. Eine Rekombination der Chloratome im Dreierstoß kann ausgeschlossen werden, da die Geschwindigkeit nicht umgekehrt mit der Wurzel aus dem Gesamtdruck verlief, vielmehr unabhängig vom Druck war. Es kommen also lediglich Reaktionen zwischen zwei Radikalen oder einem Radikal und Cl in Frage.

Zusammenfassend läßt sich über die durch Chlor sensibilisierte Reaktion sagen, daß ihr Reaktionsablauf, sobald Brom anwesend ist, sehr kompliziert wird. Er wird wegen der Fülle der dann möglichen Reaktionen einer exakten Berechnung nahezu unzugänglich.

Es wird hierdurch verständlich, daß nur für den Beginn der Reaktion eine Geschwindigkeitsgleichung aufgestellt werden konnte. Es muß bereits als ein Erfolg angesehen werden, daß es gelungen ist, den Verlauf der Reaktion in seinen wesentlichen Zügen zu deuten.

Im folgenden ist das Schema der durch Brom sensibilisierten Reaktion noch einmal zusammengestellt.

Schema der durch Brom sensibilisierten Reaktion	q [1]) in kcal	α [1])
(1) $Br_2 + h\nu = Br + Br$	0	—
(2) $CCl_3Br + Br = CCl_3 + Br_2$	6	—
(3) $CCl_3 + O_2 = COCl_2 + ClO$	1—2	$< 10^{-3}$
(4) $ClO + Br_2 = BrO + BrCl$	0	$\alpha_6/\alpha_4 \sim 10^{-1}$
(5) $CCl_3Br + BrO = COCl_3 + Br_2$ [2])	klein	—
(5a) $2\,COCl_3 = 2\,COCl_2 + Cl_2$ [2])	klein	—
(6) $CCl_3Br + ClO = COCl_2 + Cl_2 + Br$	0	$< 10^{-1}$
(7) $CCl_3 + Br_2 = CCl_3Br + Br$	6—7	$\alpha_3/\alpha_7 \sim 10^{-3}$
(8) $Br \xrightarrow[\text{Wand}]{} {}^1/_2\,Br_2$	sehr klein	—

Rechnet man das Schema ohne Berücksichtigung von Gleichung (6) in der üblichen Weise durch, so erhält man:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{4\,J_{\text{abs.}}[CCl_3Br]}{\frac{k_8}{k_2} + \frac{k_8}{k_2}\cdot\frac{k_7}{k_3}\frac{[Br_2]}{[O_2]} + [CCl_3Br]} \qquad \text{(VI)}$$

und setzt man für $k_8/k_2 = k$ und für $k_7/k_3 = k'$, so ergibt sich:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{4\,J_{\text{abs.}}[CCl_3Br]}{k + k\cdot k'\cdot\frac{[Br_2]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}. \qquad \text{(VIa)}$$

D. h. der angegebene Mechanismus führt tatsächlich zu dem Geschwindigkeitsgesetz, durch das die Versuche für $\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]} < 4$ darstellbar sind.

[1]) Unter q sind die Aktivierungsenergien, unter α die sterischen Faktoren angegeben, soweit sie durch die im folgenden durchgeführten Überlegungen festgelegt werden konnten. [2]) Über den Ablauf der Reaktionen (5) und (5a) ist nichts näheres bekannt. Sie sollen lediglich dartun, daß jedes BrO zur Bildung von einem $COCl_2$ führt, ohne daß ein neuer Kettenträger entsteht. Sie können dementsprechend durch jede andere Reaktion, die zu dem gleichen Ziel führt, ersetzt werden. k_5 und k_{5a} kommen auch nicht in der Geschwindigkeitsgleichung vor.

Dieses Gesetz stellt offensichtlich nur einen Spezialfall dar. Berücksichtigt man in der Rechnung die Teilreaktion (6), so erhält man für diesen „allgemeinen" Fall die Geschwindigkeitsgleichung:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{4\,J_{\text{abs.}}[CCl_3Br]\left(1 + \frac{k_6}{k_4} \cdot \frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]}\right)}{\frac{k_8}{k_2} + \frac{k_8}{k_3} \cdot \frac{k_7}{k_3}\frac{[Br_2]}{[O_2]} + \frac{k_8}{k_2} \cdot \frac{k_6}{k_4}\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]} + \frac{k_8}{k_2} \cdot \frac{k_7}{k_3} \cdot \frac{k_6}{k_4}\frac{[CCl_3Br]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}; \quad \text{(VII)}$$

setzt man hier $k_8/k_2 = k$; $k_7/k_3 = k'$ und $k_6/k_4 = k''$, so folgt:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = \frac{4\,J_{\text{abs.}}[CCl_3Br]\left(1 + k'' \cdot \frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]}\right)}{k + k \cdot k'\frac{[Br_2]}{[O_2]} + k \cdot k''\frac{[CCl_3Br]}{[Br_2]} + k \cdot k' \cdot k''\frac{[CCl_3Br]}{[O_2]} + [CCl_3Br]}. \quad \text{(VII a)}$$

Wie im experimentellen Teil gezeigt wurde, lassen sich mit Hilfe dieser Gleichung die Quantenausbeuten sämtlicher Versuche in richtiger Weise berechnen. Man kann also annehmen, daß das vollständige Schema den Reaktionsablauf zum mindesten in seinen wesentlichen Zügen richtig wiedergibt.

Aus den Versuchsergebnissen lassen sich nun noch eine Anzahl von Schlußfolgerungen ziehen, die es gestatten, bestimmte Aussagen über die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien der Teilreaktionen zu machen.

Zunächst seien die einzelnen Teilreaktionen der durch Brom sensibilisierten Reaktion näher betrachtet. Der Reaktion (1) als photochemischem Primärprozeß kommt sicher praktisch kein T.K. zu. Reaktion (2), die, wenn man wie üblich für die $C-Br$-Bindung mit einer Dissoziationsenergie von 60 kcal rechnet, bei einer Dissoziationsenergie des Broms von 45·2 kcal mit etwa 15 kcal endotherm ist, sollte jedoch eine beträchtliche Aktivierungsenergie besitzen.

Aus dem experimentell gefundenen Wert der Konstanten $k = k_8/k_2$ läßt sich nun die Differenz der Aktivierungsenergien der Reaktionen (2) und (8) berechnen und damit die von Reaktion (2) recht genau abschätzen. Für k_8/k_2 wurde bei 130° C der Wert 28 und bei 90° C der Wert 60 gefunden. Daraus folgt für die Differenz der beiden Aktivierungsenergien $q_2 - q_8 = 5{\cdot}5$ kcal. Es darf angenommen werden, daß Reaktion (8) keine oder nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie besitzt. q_2 wird also den Minimalwert von 5·5 kcal nur wenig überschreiten.

Aus der Tatsache, daß Reaktion (2) nur eine Aktivierungsenergie von 5·5 kcal benötigt, folgt, daß für die Abtrennung des Bromatoms aus dem CCl_3Br-Molekül bereits eine Energie von weniger als 51 kcal genügen muß. Zu einem ähnlichen Ergebnis kamen Koblitz,

Meissner und Schumacher[1]) bei der Untersuchung der durch Brom sensibilisierten Oxydation von Tetrabromkohlenstoff in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff.

Bei den Reaktionen (3) und (7), den Reaktionen der CCl_3-Radikale mit Sauerstoff und Brom, handelt es sich um zwei miteinander konkurrierende Reaktionen. Da die Konstante $k \cdot k' = k_8/k_2 \cdot k_7/k_3$ für alle drei untersuchte Temperaturen gleich 33 gefunden wurde und $k = k_8/k_2$ mit steigender Temperatur von 60 bei 90° C auf 28 bei 130° C fällt, muß diese Änderung gerade durch ein gleich starkes Anwachsen von k_7/k_3 kompensiert werden, d. h. die Differenz der Aktivierungsenergien der Reaktionen (7) und (3) ist gleich der Differenz der Aktivierungsenergien der Reaktionen (2) und (8). Reaktion (7) besitzt demnach eine um mindestens 5·5 kcal größere Aktivierungsenergie als Reaktion (3). Für Reaktion (3) wird man nun als Reaktion des CCl_3-Radikals mit Sauerstoff keine oder höchstens eine Aktivierungsenergie von 1 bis 2 kcal anzunehmen haben. Man kann daher der Reaktion (7) eine Aktivierungsenergie von etwa 6 bis 7 kcal zuschreiben. Reaktion (7) wird also, falls die sterischen Faktoren der beiden Reaktionen nicht sehr verschieden sind, im allgemeinen langsamer verlaufen als Reaktion (3). Der Einfluß des Broms auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist demnach größer als der des Sauerstoffs. Mit steigender Temperatur sollte dieser Unterschied langsam geringer werden. Nun ist aber bereits bei Temperaturen von 100° C k_7/k_3 ungefähr gleich Eins. Daraus folgt, daß der sterische Faktor von Reaktion (3) kleiner als 10^{-3} sein muß.

Auch die Reaktionen (6) und (4) konkurrieren miteinander, und zwar verläuft Reaktion (4) stets etwa zehnmal so schnell wie Reaktion (6). Für k_6/k_4 wurde unabhängig von der Temperatur 1/9 gefunden. Die einfachste Schlußfolgerung hieraus ist die, daß die Reaktionen (4) und (6) keine Aktivierungsenergie benötigen. Der Natur dieser Reaktionen entsprechend ist eine solche Schlußfolgerung auch durchaus gestattet. Der Faktor 1/9 entspricht dann im wesentlichen dem Quotienten der sterischen Faktoren, $\alpha_4 > \alpha_6$.

Als letztes wäre noch die Reaktion (8), der Kettenabbruch, zu besprechen. Im Reaktionsschema wurde angegeben, daß die Bromatome an die Wand diffundieren und dort rekombinieren. Wäre die Diffusion der die Geschwindigkeit bestimmende Prozeß, so sollte die

[1]) W. Koblitz, H. Meissner und H.-J. Schumacher, Ber. dtsch. chem. Ges. **70** (1937) 1080.

Gesamtreaktion druckabhängig sein und zwar durch Erhöhung des Druckes beschleunigt werden; denn hoher Druck verlangsamt die Diffusion, während die Bromkonzentration steigt. Wie aus den Versuchen mit Stickstoffzusatz zu ersehen ist, konnte experimentell kein Druckeinfluß gefunden werden. Das läßt sich in folgender Weise erklären: Bei unseren Versuchen wurde wegen der geringen Quantenausbeute mit einer sehr großen Lichtintensität gearbeitet, außerdem hatte das Reaktionsgefäß ein relativ kleines Volumen. Durch die einfallende große Energie erfolgte eine Erwärmung der Gase. Es kann deshalb damit gerechnet werden, daß die reagierenden Gase nicht im Zustand völliger Ruhe waren, daß vielmehr eine kräftige Rührung eintrat. Hierdurch wurde im ganzen Gefäß eine nahezu konstante Bromatomkonzentration aufrechterhalten. Der geschwindigkeitsbestimmende Vorgang für den Kettenabbruch war daher nicht mehr die Diffusion der Bromatome an die Wand, sondern die Zahl ihrer Stöße mit der Wand. Diese ist aber lediglich durch die Anzahl der Bromatome bedingt[1]).

Der Mechanismus der durch Brom sensibilisierten Reaktion dürfte somit weitgehend geklärt sein. Was nun die durch Chlor sensibilisierte Reaktion anbelangt, so treten, wie bereits dargelegt wurde, bei Gegenwart von Brom infolge der großen Zahl von Reaktionsmöglichkeiten derartig große Schwierigkeiten auf, daß weder eine genaue Geschwindigkeitsgleichung noch ein Reaktionsmechanismus im einzelnen angegeben werden kann. Zu Beginn der Reaktion dagegen, wo noch kein oder nur sehr wenig Brom bzw. Bromchlorid vorhanden ist, liegen die Verhältnisse jedoch wesentlich einfacher. Für dieses Gebiet läßt sich die Geschwindigkeitsgleichung wie auch das Reaktionsschema angeben.

Aus der Gleichung (Va) erhält man durch Extrapolation auf die Zeit $t = 0$ ($BrCl = 0$) die Gleichung (VII):

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[CCl_3Br]^{1/2}, \qquad \text{(VII)}$$

die also die Geschwindigkeit zu Reaktionsbeginn darstellt.

Was das Reaktionsschema anbetrifft, so liegen (siehe S. 314 ff.) die Reaktionen (1) bis (5) bereits fest, und auch über den Kettenabbruch lassen sich bestimmte Aussagen machen. Als Gesamtschema ergibt sich das folgende:

---

[1]) K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 352.

Reaktionsschema
der durch Chlor sensibilisierten Oxydation:

$$
\begin{array}{llll}
(1) & Cl_2 + h\nu & = Cl & + Cl \\
(2) & Cl + CCl_3Br & = CCl_3 & + BrCl \\
(3) & CCl_3 + O_2 & = CO_2Cl_3 & \\
(4) & CO_2Cl_3 & = COCl_2 & + ClO \\
(5) & ClO + CCl_3Br & = COCl_2 & + \begin{cases} Cl_2 + Br \\ BrCl + Cl \end{cases} \\
(6) & CO_2Cl_3 + ClO & = COCl_2 & + O_2 + Cl_2\,^{1)}.
\end{array}
$$

Daß der Kettenabbruch in der durch (6) angegebenen Weise erfolgt, ergibt sich ohne weiteres aus der Form der Geschwindigkeitsgleichung (VII).

Aus dem angegebenen Schema erhält man für die Bildungsgeschwindigkeit des Phosgens die Gleichung (VIII):

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k_4[CO_2Cl_3] + k_5[CCl_3Br][ClO]. \qquad \text{(VIII)}$$

Nimmt man nun an, daß in bezug auf das Trichlorbrommethan Chlor- und Bromatome gleich reaktionsfähig sind — diese Annahme kann man machen, da die Reaktion $Br + CCl_3Br = Br_2 + CCl_3$ eine Aktivierungsenergie von etwa 6 kcal hat (siehe S. 319) —, so kann man die nach (5) gebildeten Br-Atome bei der Rechnung wie Cl-Atome behandeln.

Man erhält dann für die Konzentration des ClO:

$$[ClO] = -\frac{J_{\text{abs.}}}{2k_5[CCl_3Br]} \pm \sqrt{\frac{k_4 J_{\text{abs.}}}{k_5 k_6[CCl_3Br]} + \left(\frac{J_{\text{abs.}}}{2k_5[CCl_3Br]}\right)^2}.$$

Unter der Voraussetzung, daß:

$$\frac{k_4 J_{\text{abs.}}}{k_5 k_6[CCl_3Br]} \gg \frac{[J_{\text{abs.}}]^2}{4k_5^2[CCl_3Br]^2}$$

oder, da[2] $k_5 \approx k_6$

$$k_4 \gg \frac{J_{\text{abs.}}}{[CCl_3Br]}\,^{3)},$$

wird

$$[ClO] \approx \sqrt{\frac{k_4 J_{\text{abs.}}}{k_5 k_6[CCl_3Br]}}.$$

---

[1]) Bei Gegenwart größerer Mengen Brom ist die Konzentration von ClO so gering, daß Reaktion (6) nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht. Reaktion (6) tritt demgemäß im Schema der durch Brom sensibilisierten Reaktion (siehe S. 318) nicht auf. In diesem Falle kann man auch die Reaktionen (3) und (4) zusammenfassen in $CCl_3 + O_2 \rightarrow COCl_2 + ClO$. [2]) Die Reaktionen (5) und (6) sind schnelle Reaktionen des gleichen Radikals ClO. Man kann infolgedessen annehmen, daß die Aktivierungsenergien nicht sehr verschieden sind, also $k_5 \approx k_6$. [3]) Diese Voraussetzung gilt immer, wenn die Zerfallsenergie von CO_2Cl_3 (q_4) nicht zu groß (<20 kcal) ist. Die Annahme einer großen Kettenlänge führt zum gleichen Resultat.

Dies in Gleichung (VIII) eingesetzt ergibt mit $[CO_2Cl_3] = \frac{J_{\text{abs.}}}{k_6[ClO]}$:

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = 2\sqrt{\frac{k_4 k_5}{k_6}}\,[J_{\text{abs.}}]^{1/2}[CCl_3Br]^{1/2}. \qquad \text{(IX)}$$

Gleichung (IX) geht in Gleichung (VII) über, wenn $k = 2\sqrt{\frac{k_4 k_5}{k_6}}$ gesetzt wird.

Über die Aktivierungswärme von Reaktion (4) bzw. die Zerfallsenergie von CO_2Cl_3 lassen sich noch bestimmte Aussagen machen. Aus dem Temperaturkoeffizienten der Gesamtreaktion (siehe S. 313), der zu 1·3 je 10° bestimmt wurde, errechnet sich nämlich für die Gesamtreaktion eine Aktivierungsenergie von etwa 7·6 kcal. Da $k_5 \approx k_6$ wird somit $q_4 \approx 15$ kcal. Dies ist eine Energie, wie sie durchaus in unser Schema paßt (siehe Anm. 3, S. 322).

Somit wäre auch der Reaktionsmechanismus der durch Chlor sensibilisierten Reaktion, zum mindesten so lange keine größeren Brommengen zugegen sind, festgelegt.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Über die Lichtreaktion zwischen Chlor und Trichlorbrommethan.

Von

H.-J. Schumacher.

(Eingegangen am 24. 12. 38.)

Es wird gezeigt, daß die photochemische Reaktion zwischen Chlor und Trichlorbrommethan, die zur Bildung von Tetrachlorkohlenstoff führt, nicht, wie Vesper und Rollefson angeben, über Cl_3-Moleküle und die Austauschreaktionen $Cl + CCl_3Br = CCl_4 + Br$ bzw. $Cl + CCl_3Br = CCl_4 + Cl_2 + Br$ verläuft, daß diese vielmehr über die zur Bildung von Radikalen führende Reaktion

$$Cl + CCl_3Br = CCl_3 + BrCl$$

mit hieran anschließender Reaktion $CCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + Cl$ erfolgt.

Die photochemische Reaktion zwischen Chlor und Trichlorbrommethan wurde in Lösung von Tetrachlorkohlenstoff bereits vor längerer Zeit von Noddack[1]) und Grüss[2]) untersucht. Sie fanden, daß sich die Reaktion durch die Bruttogleichung

$$2\,CCl_3Br + Cl_2 = 2\,CCl_4 + Br_2$$

darstellen läßt. Es wird also Brom gegen Chlor ausgetauscht. Die Quantenausbeute beträgt nach Noddack rund 1 Molekül/$h\nu$ und nimmt mit steigender Verdünnung langsam ab. Grüss, der eine Ausbeute von 1 Molekül/$h\nu$ unabhängig von der Verdünnung fand, schreibt den von Noddack beobachteten Verdünnungseffekt geringen Verunreinigungen des Tetrachlorkohlenstoffes zu.

Wichtig für die Beurteilung der Arbeiten ist, daß sowohl von Noddack wie auch von Grüss die Menge des bei der Reaktion gebildeten Broms durch Messung des durch Brom absorbierten Lichtes bestimmt wurde. Von Vesper und Rollefson[3]) wurde nämlich darauf hingewiesen, daß infolge von $BrCl$-Bildung diese Methode nicht die wahren, sondern zu kleine Bromwerte liefern muß. Es ist hiernach anzunehmen, daß die in Frage stehende Reaktion mit einer größeren Quantenausbeute und dementsprechend auch nach einem komplizierteren Mechanismus verläuft, als zunächst angenommen wurde.

---

[1]) W. Noddack, Z. Elektrochem. **27** (1923) 359. [2]) H. Grüss, Z. Elektrochem. **29** (1921) 144. [3]) H. G. Vesper und G. K. Rollefson, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1455.

Von VESPER und ROLLEFSON wurde die Reaktion im Gaszustand zwischen 28° und 50° C genauer untersucht. Sie fanden als Ergebnis, daß eine Kettenreaktion vorliegt, die unter ihren Versuchsbedingungen Quantenausbeuten bis zu 30 Moleküle/$h\nu$ liefert und die nach einer recht komplizierten Geschwindigkeitsgleichung verläuft.

Aus der Tatsache, daß reines CCl_3Br beim Belichten mit kurzwelligem Licht, das zur Dissoziation des CCl_3Br in CCl_3-Radikale und Br-Atome führt, Reaktionsprodukte liefert, die C_2Cl_6 enthalten, während bei der von ihnen untersuchten photochemischen Reaktion zwischen Chlor und Trichlorbrommethan C_2Cl_6 nicht nachzuweisen ist, schließen VESPER und ROLLEFSON, daß im Reaktionsmechanismus dieser Reaktion CCl_3-Radikale nicht auftreten.

Sie geben vielmehr das folgende Schema[1]) an:

Reaktionsschema nach VESPER und ROLLEFSON:

(1)	Cl_2	$+h\nu$	$=Cl$	$+Cl$	
(2)	Cl	$+Cl_2$	$=Cl_3$		
(3)	Cl	$+CBrCl_3$	$=CCl_4$	$+Br$	
(3′)	Cl_3	$+CBrCl_3$	$=CCl_4$	$+Cl_2+Br$	
(4)	Br	$+Cl_2$	$=BrCl$	$+Cl$	die Kette fortsetzender Schritt
(5)	Cl	$+BrCl$	$=Cl_2$	$+Br$	Hemmung durch $BrCl$
(5′)	Cl_3	$+BrCl$	$=2Cl_2$	$+Br$	
(6)	$BrCl$	$+h\nu$	$=Br$	$+Cl$	
(7)	Br	$+Cl_3$	$=BrCl$	$+Cl_2$	Haupt-Kettenabbruch.

Hierzu ist zu bemerken, daß abgesehen davon, daß mit Cl_3-Molekülen operiert wird, wozu an sich kein begründeter Anlaß vorliegen dürfte[2]), das Auftreten der Reaktion (3) als besonders merkwürdig erscheinen muß. Es wird nämlich hier die Austauschreaktion

$$Cl + CCl_3Br = CCl_4 + Br,$$

die direkt zur CCl_4-Bildung führt, an Stelle der bei allen ähnlichen Umsetzungen der Halogene auftretenden Reaktion[3])

$$Cl + R \cdot Hal = R + ClHal,$$

die zur Bildung eines Radikals führt, gesetzt.

Aus der voranstehenden Arbeit von FRANKE und SCHUMACHER über die durch Halogen sensibilisierte photochemische Oxydation von CCl_3Br geht nun eindeutig hervor, daß sowohl Br- wie Cl-Atome

[1]) H. G. VESPER und G. K. ROLLEFSON, loc. cit., S. 1460. [2]) H.-J. SCHUMACHER, Angew. Ch. **49** (1936) 613. [3]) H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.

mit CCl_3Br unter Bildung eines Radikals reagieren. Mit Reaktion (3) des Schemas von VESPER und ROLLEFSON ohne eine Reaktion, die zur Radikalbildung führt, ist das Auftreten einer sensibilisierten Oxydation nicht vorstellbar.

Die von VESPER und ROLLEFSON angegebene Reaktion (3) ist also durch die Reaktion

$$Cl + CCl_3Br = CCl_3 + BrCl$$

zu ersetzen.

Ohne weiter auf den genauen Mechanismus der photochemischen CCl_4-Bildung aus CCl_3Br und Cl_2 eingehen zu wollen, kann mit Sicherheit gesagt werden, daß der Mechanismus in seinen wesentlichen Zügen mit dem der analogen Reaktionen übereinstimmen wird[1]).

Die CCl_4-Bildung dürfte also über die Reaktionen:

$$(1)\ Cl_2 + h\nu = Cl + Cl$$
$$(2)\ Cl + CCl_3Br = CCl_3 + BrCl$$
$$(3)\ CCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + Cl$$

usw.

erfolgen.

Das Nichtauftreten merklicher Mengen von C_2Cl_6 kann ohne Schwierigkeit durch die große Geschwindigkeit, mit der CCl_3-Radikale und Halogene miteinander reagieren, erklärt werden.

[1]) H.-J. SCHUMACHER, loc. cit.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Die photochemische Bromierung von Transdichloräthylen und der photochemische durch Brom sensibilisierte Zerfall von Dichlordibromäthan.

Von

K. L. Müller und H.-J. Schumacher[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 12. 38.)

Es wird die photochemische Bildung von Dichlordibromäthan und sein bromsensibilisierter Zerfall bei Temperaturen zwischen 90° und 130° C innerhalb eines großen Druckintervalles im Lichte der Wellenlänge 546 mμ untersucht. Es wird ferner das sich beim Belichten einstellende Gleichgewicht: $C_2H_2Cl_2 + Br_2 \rightleftarrows C_2H_2Cl_2Br_2$ gemessen und aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p die Wärmetönung der Bromanlagerung zu 17·3 kcal bestimmt.

Je nach Höhe des Gesamtdruckes findet man für die Bildung und den Zerfall zwei Grenzgesetze:

A. Bildung

kleine Drucke:

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = +\frac{d[C_2H_2Cl_2Br_2]}{dt} = \frac{2k_2}{k_6} J_{\text{abs.}} [C_2H_2Cl_2] \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k_3/k_4},$$

große Drucke:

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = +\frac{d[C_2H_2Cl_2Br_2]}{dt} = k_2 \sqrt{\frac{2J_{\text{abs.}}}{k_6}} [C_2H_2Cl_2] \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k_3/k_4}.$$

B. Zerfall

kleine Drucke:

$$+\frac{d[Br_2]}{dt} = -\frac{d[C_2H_2Cl_2Br_2]}{dt} = \frac{2k_3k_5}{k_4k_6} J_{\text{abs.}} [C_2H_2Cl_2Br_2] \frac{1}{[Br_2] + k_3/k_4},$$

große Drucke:

$$+\frac{d[Br_2]}{dt} = -\frac{d[C_2H_2Cl_2Br_2]}{dt} = \frac{k_3k_5}{k_4} \sqrt{\frac{2J_{\text{abs.}}}{k_6}} [C_2H_2Cl_2Br_2] \frac{1}{[Br_2] + k_3/k_4}.$$

Es wird in Übereinstimmung mit unseren Anschauungen über den Kettenabbruch ein charakteristischer Druckeinfluß festgestellt. Für die Bildung beträgt bei 90° C und Drucken von je 100 mm Dichloräthylen und Brom und einer absorbierten Lichtmenge von $4 \cdot 10^{15}$ $h\nu$/Min. die Quantenausbeute $1·1 \cdot 10^3$ Moleküle/$h\nu$. Für den Zerfall beträgt die Quantenausbeute bei 110° C und Drucken von 50 mm Dichlordibromäthan und 20 mm Brom und einer absorbierten Lichtmenge von $2 \cdot 10^{17}$ $h\nu$/Min. etwa 12 Moleküle/$h\nu$.

Es wird ein Reaktionsschema aufgestellt, das die experimentellen Ergebnisse zu deuten gestattet. Die Aktivierungsenergien der Teilreaktionen werden bestimmt.

Es wurde ferner die Dampfdruckkurve des Dichlordibromäthans aufgenommen und hieraus die molare Verdampfungswärme zu 11·1 kcal berechnet.

[1]) Die Versuche über den Zerfall wurden von Herrn Dr. W. Franke ausgeführt.

Im Verlauf einer Arbeit über die photochemische Bromierung von Acetylen[1]) mußte zur Deutung des dort beobachteten Druckeinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit starke Konvektion der Gase im Reaktionsgefäß angenommen werden, die durch die hohe Wärmetönung dieser Bromierung verursacht wurde. Es war daraus gefolgert worden, daß bei einer weniger stark exothermen Bromierung, die die Einstrahlung größerer Lichtmengen gestattet und bei der Konvektion keine wesentliche Rolle spielt, ein Druckeinfluß beobachtet werden müßte, wie man ihn bei der durch keine chemische Reaktion gestörten Bromatomrekombination[2]) gefunden hat.

Eine solche Reaktion ist die photochemische Bromierung von Dichloräthylen zu Dichlordibromäthan, die zu dem Gleichgewicht führt:

$$C_2H_2Cl_2 + Br_2 \rightleftarrows C_2H_2Cl_2Br_2.$$

Da das Dichlordibromäthan bei Temperaturen unter 100° C nur einen kleinen, nicht mehr bekannten Dampfdruck hat, mußte, um Versuchsfehler infolge Kondensation zu vermeiden, zunächst die Dampfdruckkurve dieser Substanz aufgenommen werden.

Die Dampfdruckkurve des Dichlordibromäthans.

Zur Bestimmung der Dampfdrucke wurde eine größere Menge reines Dichlordibrommethan[3]) in das Reaktionsgefäß eindestilliert. Bei langsam ansteigender Temperatur wurden die sich einstellenden Drucke an einem Bodenstein-Manometer abgelesen. Um photochemische Zersetzung, die durch Spuren von Brom eintreten könnte, zu vermeiden, wurden die Messungen im Dunkeln ausgeführt. Man kommt so zu den folgenden Werten:

T °C	p mm Hg	T °C	p mm Hg	T °C	p mm Hg	T °C	p mm Hg
25	0·9	28·5	5·5	90·2	23·9	110·4	56·1
33·9	1·6	64·3	7·6	91·4	26·6	112·3	59·8
44·4	2·6	71·0	10·0	93·7	29·2	118·0	72·5
52·5	4·1	79·6	15·2	102·0	39·3	120·3	80·2
		86·8	21·8	107·8	50·2	129·7	104·8

Aus diesen Werten ergibt sich für die mittlere molare Verdampfungswärme des Dichlordibrommethans ein Wert von 11·1 kcal.

[1]) K. L. Müller und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 352. [2]) E. Rabinowitsch, Trans. Faraday Soc. **1935**, 689 u. **1936**, 907. [3]) Das von Dr. Fraenkel und Dr. Landau bezogene Produkt wurde nochmals im Vakuum unter dauerndem Abpumpen etwa flüchtiger Verunreinigungen destilliert.

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.

Zur Bestimmung der Gleichgewichtslage wurden zwischen 70° und 100° C annähernd äquivalente Mengen Brom und Dichloräthylen belichtet, bis die Reaktion, die manometrisch verfolgt wurde, zum Stillstand kam.

In den folgenden Versuchen ist Nr. die Versuchsnummer, T die Temperatur in Grad Celsius, Br_2 und $C_2H_2Cl_2$ sind die Brom- bzw. Dichloräthylendrucke in Millimeter Hg bei Versuchstemperatur. $\Sigma\Delta p$ ist die gesamte Druckabnahme. Diese entspricht dem gebildeten $C_2H_2Cl_2Br_2$, während sich die noch vorhandenen Brom- und Dichloräthylendrucke als Differenz des jeweiligen Anfangsdruckes und der Druckabnahme berechnen. $K_p = \frac{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot p_{Br_2}}{p_{C_2H_2Cl_2Br_2}}$ ist die Gleichgewichtskonstante, zu deren Berechnung im folgenden die Gleichgewichtsdrucke in Millimeter Hg angegeben sind.

Versuche.

Nr. 78. $T = 100°$ C.

$Br_2 = 30\cdot3$ mm
$C_2H_2Cl_2 = 30\cdot8$ mm
$\Sigma\Delta p = 20\cdot9$ mm

$$K_p = \frac{9\cdot4 \cdot 9\cdot9}{20\cdot9} = 4\cdot45.$$

Nr. 79. $T = 100°$ C.

$Br_2 = 30\cdot7$ mm
$C_2H_2Cl_2 = 30\cdot5$ mm
$\Sigma\Delta p = 20\cdot9$ mm

$$K_p = \frac{9\cdot8 \cdot 9\cdot6}{20\cdot9} = 4\cdot50.$$

Nr. 9. $T = 90°$ C.

$Br_2 = 20\cdot3$ mm
$C_2H_2Cl_2 = 20\cdot6$ mm
$\Sigma\Delta p = 14\cdot6$ mm

$$K_p = \frac{5\cdot7 \cdot 6\cdot0}{14\cdot6} = 2\cdot34.$$

Nr. 10. $T = 90°$ C.

$Br_2 = 21\cdot0$ mm
$C_2H_2Cl_2 = 19\cdot7$ mm
$\Sigma\Delta p = 14\cdot5$ mm

$$K_p = \frac{5\cdot2 \cdot 6\cdot5}{14\cdot5} = 2\cdot33.$$

Nr. 76. $T = 80°$ C.

$Br_2 = 14\cdot9$ mm
$C_2H_2Cl_2 = 15\cdot9$ mm
$\Sigma\Delta p = 11\cdot6$ mm

$$K_p = \frac{3\cdot3 \cdot 4\cdot3}{11\cdot6} = 1\cdot22.$$

Nr. 77. $T = 80°$ C.

$Br_2 = 16\cdot0$ mm
$C_2H_2Cl_2 = 15\cdot7$ mm
$\Sigma\Delta p = 12\cdot1$ mm

$$K_p = \frac{3\cdot9 \cdot 3\cdot6}{12\cdot1} = 1\cdot16.$$

Nr. 74. $T = 70°$ C.

$Br_2 = 10\cdot2$ mm
$C_2H_2Cl_2 = 10\cdot3$ mm
$\Sigma\Delta p = 8\cdot1$ mm

$$K_p = \frac{2\cdot1 \cdot 2\cdot2}{8\cdot1} = 0\cdot57.$$

Nr. 75. $T = 70°$ C.

$Br_2 = 10\cdot6$ mm
$C_2H_2Cl_2 = 10\cdot0$ mm
$\Sigma\Delta p = 8\cdot1$ mm

$$K_p = \frac{2\cdot5 \cdot 1\cdot9}{8\cdot1} = 0\cdot59.$$

Die Versuche zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten bei Temperaturen über 100° C ergeben infolge störender Nebenreaktionen (langsame Substitution infolge anhaltender Belichtung) keine genauen Werte, während Versuche bei Temperaturen unter 70° C wegen des geringen Dampfdruckes des Dichlordibromäthans das Arbeiten bei kleinen Drucken erfordern, für die unsere Versuchsgenauigkeit nicht ausreicht.

Aus der angegebenen Temperaturabhängigkeit von K_p errechnet sich die Wärmetönung der Bromanlagerung zu 17·3 kcal.

Aus den Bindungsenergien[1]) für $C=C$, $C-Br$ und $C-C$ und der Dissoziationsenergie des Broms errechnet sich hierfür in Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert ein solcher von 19 kcal.

A. Die photochemische Bildung von Dichlordibromäthan aus Brom und Dichloräthylen.

Die Vorversuche zeigten, daß, ebenso wie bei der Bromierung von Acetylen, trotz gleichbleibender Versuchsbedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit in einem frischen Reaktionsgefäß zunächst von Versuch zu Versuch ansteigt und nach etwa 5 bis 10 Versuchen einen Grenzwert erreicht. Vermeidet man, daß zwischen den einzelnen Versuchen Luft in das Reaktionsgefäß kommt, so sind die Versuche sehr gut reproduzierbar. Es zeigte sich außerdem, daß der Gesamtdruck die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt. Versuche zur Bestimmung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von den anderen Variablen mußten also stets bei vergleichbarem Gesamtdruck ausgeführt werden.

Die Versuche.

Die Versuche wurden in der gleichen Apparatur durchgeführt, in der die Bromierung des Acetylens untersucht worden war[2]). Auch die optische Anordnung war die gleiche. Es wurde jedoch lediglich mit Licht der Wellenlänge 546 mμ gearbeitet, das mit Hilfe des Zeiß-Monochromatfilters B und der beiden Ultrarotfilter BG 17 und BG 19 ausgeblendet wurde. Die Intensität J_0 des in das Reaktionsgefäß einfallenden Lichtes betrug $4{\cdot}15 \cdot 10^{15}$ $h\nu$/Min.

[1]) L. B. 3 Erg. Bd. III, S. 2868. [2]) K. L. Müller und H.-J. Schumacher, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 352.

Der Einfluß der Konzentration des Dichloräthylens, des Broms und der Lichtintensität.

In den folgenden Versuchen bedeutet P den Gesamtdruck und $\Sigma \Delta p$ die Druckabnahme in Millimeter Hg bei Versuchstemperatur. $\Sigma \Delta t$ ist die Belichtungszeit in Minuten, $\Delta p / \Delta t$ die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Anfangsgeschwindigkeit ($t = 0$) wurde jeweils durch graphische Extrapolation bestimmt.

In den Versuchen 107, 103 und 108, in denen bei gleichbleibendem Gesamtdruck (500 mm) der Dichloräthylendruck im Verhältnis 1:2:4 geändert wurde, wächst die Anfangsgeschwindigkeit von 5 auf 9·6 und 18·7, also ebenfalls im Verhältnis 1:2:4. Die Konzentration des Dichloräthylens geht also mit der ersten Potenz in die Geschwindigkeitsgleichung ein.

Nr. 103. T = 90° C.
$Br_2 = 100·7$; $C_2H_2Cl_2 = 101·3$;
$CO_2 = 295·8$; $P = 497·8$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	497·8	—	—
0·417	493·9	3·9	9·35
0·834	490·3	7·5	8·6
1·25	486·9	10·9	8·15
1·75	483·0	14·8	7·8
2·25	479·3	18·5	7·4

Nr. 107. $T = 90°$ C.
$Br_2 = 100·6$; $C_2H_2Cl_2 = 50·4$;
$CO_2 = 347·4$; $P = 498·4$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	498·4	—	—
0·834	494·4	4·0	4·8
1·668	490·7	7·7	4·4
2·5	487·3	11·1	4·1
3·5	483·6	14·8	3·7
4·5	480·1	18·3	3·5

Nr. 108. $T = 90°$ C.
$Br_2 = 100·2$; $C_2H_2Cl_2 = 202·4$;
$CO_2 = 195·7$; $P = 498·3$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	498·3	—	18·7
0·167	495·4	2·9	17·4
0·417	491·5	6·8	15·6
0·667	487·9	10·4	14·4
0·917	484·4	13·9	14·0
1·167	481·0	17·3	13·6

Um die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Menge des absorbierten Lichtes zu prüfen, wurde in den folgenden mit J' gekennzeichneten Versuchen das einfallende Licht mit Hilfe einer Drahtgitterblende auf das 0·304fache geschwächt.

Nr. 115. $T = 90°$ C. J_0.
$Br_2 = 20{\cdot}4$; $C_2H_2Cl_2 = 20{\cdot}6$; $P = 41{\cdot}0$.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	41·0	—	3·6
7·5	38·8	2·2	2·94
20·0	36·5	4·5	1·84
42·0	33·9	7·1	1·18
71·0	31·8	9·2	0·725
121·0	29·7	11·3	0·42

Nr. 116. $T = 90°$ C; $J' = J_0 \cdot 0{\cdot}304$.
$Br_2 = 20{\cdot}7$; $C_2H_2Cl_2 = 20{\cdot}1$; $P = 40{\cdot}8$.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	40·8	—	1·19
21	38·7	2·1	1·00
56	36·3	4·5	0·69
116	33·8	7·0	0·42
200	31·7	9·1	0·25

Nr. 42. $T = 90°$ C; J_0.
$Br_2 = 51{\cdot}5$; $C_2H_2Cl_2 = 50{\cdot}3$;
$CO_2 = 607{\cdot}9$; $P = 709{\cdot}7$.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	709·7	—	2·37
1·75	705·8	3·9	2·23
3·5	702·4	7·3	1·94
5·5	699·0	10·7	1·70
7·5	696·0	13·7	1·50

Nr. 41. $T = 90°$ C; $J' = 0{\cdot}304 \cdot J_0$.
$Br_2 = 51{\cdot}6$; $C_2H_2Cl_2 = 50{\cdot}3$;
$CO_2 = 603{\cdot}3$; $P = 705{\cdot}2$.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	705·2	—	1·29
3·25	701·3	3·9	1·20
6·5	697·7	7·5	1·10
10·25	694·3	10·9	0·91
14·5	690·9	14·3	0·8

Aus Versuch 115 und 116 ergibt sich die J-Potenz x, das ist die Potenz, mit der die Lichtintensität in die Geschwindigkeitsgleichung eingeht, zu:

$$\left(\frac{J_0}{J'}\right)^x = 3{\cdot}29^x = \frac{3{\cdot}6}{1{\cdot}19} = 3{\cdot}02; \quad x = 0{\cdot}93.$$

Aus den Versuchen 41 und 42 erhält man entsprechend:

$$3{\cdot}29^x = \frac{2{\cdot}37}{1{\cdot}29} = 1{\cdot}84; \quad x = 0{\cdot}51.$$

Man sieht also, daß sich der Einfluß des Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem Gesamtdruck ändert. Bei Drucken < 40 mm (Versuch 115 und 116) ist die Reaktionsgeschwindigkeit annähernd proportional $(J_{\text{abs.}})^1$ und bei Drucken > 300 mm (Versuch 41 und 40) etwa proportional $(J_{\text{abs.}})^{1/2}$. Im Zwischengebiet sind alle zwischen beiden Werten liegenden Potenzen realisierbar.

Was die Quantenausbeute der Reaktion anbelangt, so folgt aus den Messungen der Lichtintensität, daß sie unter den angegebenen Versuchsbedingungen und bei Drucken von je 100 mm Brom und Dichloräthylen und einer absorbierten Lichtmenge von $4 \cdot 10^{15}$ $h\nu$/Min. etwa $1{\cdot}1 \cdot 10^3$ Moleküle/$h\nu$ beträgt.

Den Einfluß des Broms auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigen die Versuche 105, 103 und 106, in denen bei gleichbleibendem Gesamtdruck (500 mm) der Bromdruck von 50 auf 100 und 200 gesteigert

wurde. Da bei 500 mm Gesamtdruck die J-Potenz zu 0·5 gefunden wird, so gibt der Ausdruck $\frac{\Delta p/\Delta t \cdot 10^2}{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot J^{1/2}_{abs.}}$ (in Spalte 5) den Bromeinfluß wieder.

Nr. 103. $T = 90°$ C.
$Br_2 = 101·7$; $C_2H_2Cl_2 = 101·3$;
$CO_2 = 294·8$; $P = 497·8$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	497·8	—	9·6
0·417	493·9	3·9	9·35
0·834	490·3	7·5	8·6
1·25	486·9	10·9	8·15
1·75	483·0	14·8	7·8
2·25	479·3	18·5	7·4

$$\frac{\Delta p/\Delta t \cdot 10^2}{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot J^{1/2}_{abs.}} = 0·98.$$

Nr. 105. $T = 90°$ C.
$Br_2 = 50·9$; $C_2H_2Cl_2 = 101·0$;
$CO_2 = 346·4$; $P = 498·3$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	498·3	—	5·25
0·75	494·6	3·7	4·93
1·5	491·3	7·0	4·4
2·25	488·3	10·0	4·0
3·00	485·6	12·7	3·6
4·00	482·6	15·7	3·0
5·25	479·3	19·0	2·6

$$\frac{\Delta p/\Delta t \cdot 10^2}{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot J^{1/2}_{abs.}} = 0·602.$$

Nr. 106. $T = 90°$ C.
$Br_2 = 202·4$; $C_2H_2Cl_2 = 101·2$;
$CO_2 = 190·8$; $P = 494·4$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	494·4	—	13·8
0·25	491·0	3·4	13·6
0·5	487·7	6·7	13·2
0·83	483·4	11·0	12·9
1·17	479·3	15·1	12·3

$$\frac{\Delta p/\Delta t \cdot 10^2}{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot J^{1/2}_{abs.}} = 1·36.$$

Die Versuche zeigen, daß eine Steigerung des Bromdruckes von 50 auf 100 und 200 mm einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit im Verhältnis 1:1·63:2·26 zur Folge hat. Der Bromeinfluß wird also mit steigendem Bromdruck immer geringer und demgemäß ist sein Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch einen Ausdruck der Form $\frac{[Br_2]}{[Br_2]+k}$ darstellbar. Man erhält für die Bildung des $C_2H_2Cl_2Br_2$ daher je nach dem Druckgebiet folgende zwei Geschwindigkeitsgleichungen:

Für kleine Drucke:

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = +\frac{d[C_2H_2Cl_2Br_2]}{dt} = k_1 \cdot J^1_{abs}[C_2H_2Cl_2]\frac{[Br_2]}{[Br_2]+k'};$$

für große Drucke:

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = +\frac{d[C_2H_2Cl_2Br_2]}{dt} = k_{II} \cdot J_{\text{abs}}^{1/2} [C_2H_2Cl_2] \frac{[Br_2]}{[Br_2] + k'} .$$

Mißt man die Drucke in Millimeter Hg und drückt man $J_{\text{abs.}}$ in Prozent von J_0 aus, so erhält man aus den Versuchen 103, 105 und 106 für k' den Wert 140 ($T = 90°$ C).

Der Druckeinfluß.

Wie bereits oben erwähnt, wird die Reaktionsgeschwindigkeit durch den Gesamtdruck beeinflußt. Um diesen Druckeinfluß quantitativ zu erfassen, wurden Versuche mit Zusatz von CO_2[1]) und He[2]) bis zu Drucken von etwa 1400 mm ausgeführt.

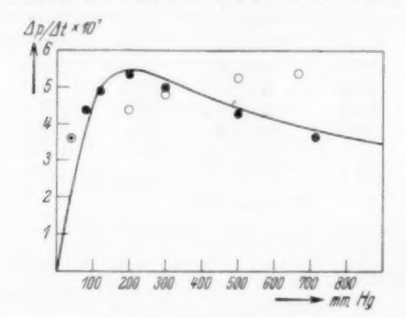


Fig. 1. Druckabhängigkeit der Geschwindigkeit der Reaktion:

$Br_2 + C_2H_2Cl_2 \rightarrow C_2H_2Cl_2Br_2$.

Versuche mit je 20 mm Br_2 und $C_2H_2Cl_2$ ⊙.
Versuche (81, 82, 83, 84, 85, 87, 89) mit Zugabe von CO_2 ●.
Versuche (115, 117, 118, 119, 120) mit Zugabe von He ○.
Die ausgezogene Kurve wurde berechnet (siehe S. 343).

Die Versuche Nr. 81, 82, 83, 84, 87, 89 und 85, die bei steigendem Gesamtdruck unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, zeigen den Druckeinfluß. Die extrapolierten Anfangswerte der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Gesamtdruck sind in Fig. 1 aufgetragen. Die Figur zeigt deutlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei den Versuchen mit CO_2-Zusatz bei kleinen Drucken etwa proportional dem Gesamtdruck ansteigt, bei etwa 200 mm durch ein Maximum geht und bei hohen Drucken wieder abfällt.

Ein wesentlich anderes Bild ergeben die Versuche, in denen an Stelle von CO_2 Helium zugesetzt wurde (Versuche 115, 118, 119, 120 und 117). Die extrapolierten Anfangsgeschwindigkeiten sind ebenfalls in Fig. 1 eingetragen. Selbst in dem Druckgebiet, in dem die Versuche mit CO_2-Zusatz bereits wieder abfallen, steigen die Versuche mit Helium immer noch an. Ferner findet man hier noch bei

[1]) CO_2 wurde durch Erhitzen von feingepulvertem Magnesit auf 500° erhalten.
[2]) He wurde uns von der I.G. Farbenindustrie A.G. Werk Griesheim zur Verfügung gestellt und durch Überleiten über Absorptionskohle gereinigt.

Drucken von etwa 1400 mm als J-Potenz den hohen Wert 0·81, was darauf hindeutet, daß auch bei diesen Drucken die Bromatome noch zu einem wesentlichen Bruchteil nach einer Gleichung erster Ordnung verschwinden.

Die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit.

Zu ihrer Bestimmung wurden Versuche bei 90°, 110° und 130° C jeweils bei 200 mm Gesamtdruck ausgeführt.

Versuche, in denen mittels einer Drahtgitterblende das Licht auf das 0·106fache geschwächt wurde, ergaben als J-Potenz:

bei 90° C 0·57 (Versuch 20 und 21)
bei 110° C 0·59 (Versuch 56 und 57)
bei 130° C 0·64 (Versuch 64 und 65).

Aus der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Bromdruck bei den verschiedenen Temperaturen ergibt sich die Konstante k':

zu 140 bei 96° C (Versuch 53, 52, 51)
zu 200 bei 110° C (Versuch 59, 58, 57)
zu 330 bei 130° C (Versuch 63, 66, 65).

Nr. 20. $T = 90°$ C; J_0.
$Br_2 = 101·3$; $C_2H_2Cl_2 = 99·2$; $P = 200·5$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	200·5	—	10·7
0·33	197·1	3·4	10·2
0·67	194·0	6·5	9·3
1·17	189·6	10·9	8·8
1·67	185·5	15·0	8·2

Nr. 21. $T = 90°$ C; $J' = 0·106 \cdot J_0$.
$Br_2 = 101·8$; $C_2H_2Cl_2 = 99·7$; $P = 201·5$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	201·5	—	3·0
1·25	196·9	3·6	2·88
2·5	193·5	7·0	2·72
4·25	189·2	11·3	2·46
6·25	184·7	15·8	2·25

Die J-Potenz ergibt sich zu

$$\left(\frac{1}{0·106}\right)^x = 9·43^x = \frac{10·7}{3·0} = 3·57; \quad x = 0·57.$$

Nr. 57. $T = 110°$ C; J_0.
$Br_2 = 102·3$; $C_2H_2Cl_2 = 99·9$; $P = 202·2$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	202·2	—	7·9
0·5	198·4	3·8	7·6
1·0	194·9	7·3	7·0
1·66	190·7	11·5	6·3
2·34	187·0	15·2	5·55
3·0	183·6	18·6	5·1
4·33	177·6	24·6	4·5
5·33	173·5	28·7	4·1

Nr. 56. $T = 110°$ C; $J' = 0·106 \cdot J_0$.
$Br_2 = 102·3$; $C_2H_2Cl_2 = 99·8$; $P = 202·1$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	202·1	—	2·13
1·75	198·5	3·6	2·05
3·75	194·8	7·3	1·85
6·00	191·2	10·9	1·60
9·00	186·7	15·4	1·50
12·00	182·7	19·4	1·35
15·5	178·4	23·7	1·23
19·0	174·6	27·5	1·11

Die J-Potenz ergibt sich hier zu $x = 0·59$.

Nr. 65. $T = 130°$ C; J_0.
$Br_2 = 101·5$; $C_2H_2Cl_2 = 99·9$; $P = 201·4$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	201·4	—	6·2
0·75	197·0	4·4	5·8
1·41	193·6	7·8	5·1
2·33	189·6	11·8	4·4
3·25	185·9	15·5	4·0
4·17	182·6	18·8	3·6
5·42	178·7	22·7	3·1
6·93	174·6	26·8	2·7

Die J-Potenz ist x = 0·64.

Nr. 64. $T = 130°$ C; $J' = 0·106 \cdot J_0$.
$Br_2 = 101·4$; $C_2H_2Cl_2 = 100·4$; $P = 201·8$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	201·8	—	1·48
3·25	197·3	4·5	1·38
6·00	193·9	7·9	1·23
8·75	191·0	10·8	1·05
13·0	186·9	14·9	0·96
18·0	182·6	19·2	0·86
24·0	178·5	23·3	0·69

Nr. 53. $T = 90°$ C.
$Br_2 = 26·0$; $C_2H_2Cl_2 = 100·5$;
$CO_2 = 74·8$; $P = 201·3$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	201·3	—	2·65
1·25	198·4	2·9	2·3
2·75	195·8	5·5	1·73
5·00	192·7	8·6	1·33
8·00	189·6	11·7	1·03

$$\frac{\Delta p / \Delta t \cdot 10^3}{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot (J_{\text{abs.}})^{0·57}} = 2·84.$$

Nr. 52. $T = 90°$ C.
$Br_2 = 50·7$; $C_2H_2Cl_2 = 100·7$;
$CO_2 = 49·6$; $P = 201·0$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	201·0	—	5·85
0·583	197·8	3·2	5·5
1·333	194·2	6·8	4·8
2·17	190·9	10·1	4·0
3·17	187·5	13·5	3·4

$$\frac{\Delta p / \Delta t \cdot 10^3}{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot (J_{\text{abs.}})^{0·57}} = 5·0.$$

Nr. 51. $T = 90°$ C.
$Br_2 = 101·8$; $C_2H_2Cl_2 = 99·4$; $P = 201·2$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p / \Delta t$
0	201·2	—	10·5
0·33	197·8	3·4	10·2
0·67	194·6	6·6	9·6
1·17	190·1	11·1	9·0
1·67	186·0	15·2	8·2

$$\frac{\Delta p / \Delta t \cdot 10^3}{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot (J_{\text{abs.}})^{0·57}} = 7·9.$$

Bei einer Steigerung des Bromdruckes von 25 auf 50 und 100 mm ergibt sich ein Anwachsen der Geschwindigkeit im Verhältnis 1:1·76:2·78. Dem mit steigendem Druck geringer werdenden Bromeinfluß entspricht eine Abhängigkeit von $\frac{[Br_2]}{[Br_2] + k'}$, wobei sich aus den Versuchen 53, 52 und 51 für $k'_{(90)}$ ein Wert von 140 errechnet.

Nr. 59. $T = 110°$ C.
$Br_2 = 25·8$; $C_2H_2Cl_2 = 101·1$;
$CO_2 = 75·0$; $P = 201·9$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	201·9	—	1·8
1·75	199·1	2·8	1·6
4·0	196·4	5·5	1·2
7·75	193·4	8·5	0·8
12·75	190·4	11·5	0·6
20·75	187·5	14·4	0·36

$$\frac{\Delta p/\Delta t \cdot 10^3}{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot (J_{\text{abs.}})^{0·59}} = 1·845.$$

Nr. 58. $T = 110°$ C.
$Br_2 = 50·8$; $C_2H_2Cl_2 = 100·6$;
$CO_2 = 50·3$; $P = 201·7$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	201·7	—	4·4
0·833	198·3	3·4	4·1
1·833	194·9	6·8	3·4
3·0	191·7	10·0	2·74
4·5	188·0	13·7	2·4
6·25	184·5	17·2	2·0
8·25	181·5	20·2	1·5

$$\frac{\Delta p/\Delta t \cdot 10^3}{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot (J_{\text{abs.}})^{0·59}} = 3.48.$$

Nr. 57. $T = 110°$ C.
$Br_2 = 102·3$; $C_2H_2Cl_2 = 99·9$; $P = 202·2$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	202·2	—	7·9
0·5	198·4	3·8	7·6
1·0	194·9	7·3	7·0
1·66	190·7	11·5	6·3
2·34	187·0	15·2	5·55
3·0	183·6	18·6	5·1
4·33	177·6	24·6	4·5
5·33	173·5	28·7	4·1

$$\frac{\Delta p/\Delta t \cdot 10^3}{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot (J_{\text{abs.}})^{0·59}} = 5·48.$$

Nr. 63. $T = 130°$ C.
$Br_2 = 25·6$; $C_2H_2Cl_2 = 100·6$;
$CO_2 = 76·0$; $P = 202·2$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	202·2	—	1·17
2·0	200·1	2·1	1·05
5·5	197·8	4·4	0·66
11·5	194·9	7·3	0·48
21·5	192·2	10·0	0·27
36·5	189·7	12·5	0·16

$$\frac{\Delta p/\Delta t \cdot 10^3}{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot (J_{\text{abs.}})^{0·64}} = 1·00.$$

Aus den Versuchen 59, 58 und 57 ergibt sich für $k'_{(110)}$ ein Wert von 220.

Nr. 66. $T = 130°$ C.
$Br_2 = 50·6$; $C_2H_2Cl_2 = 100·8$;
$CO_2 = 50·5$; $P = 201·9$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	201·9	—	3·1
1·16	198·6	3·3	2·8
2·50	195·5	6·4	2·3
4·25	192·3	9·6	1·85
6·5	189·0	12·9	1·45
10·0	185·0	16·9	1·15
15·0	181·1	20·8	0·80
23·0	177·1	24·8	0·50

$$\frac{\Delta p/\Delta t \cdot 10^3}{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot (J_{\text{abs.}})^{0·64}} = 1·87.$$

Nr. 65. $T = 130°$ C.
$Br_2 = 101·5$; $C_2H_2Cl_2 = 99·9$; $P = 201·4$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t$
0	201·4	—	6·2
0·75	197·0	4·4	5·8
1·41	193·6	7·8	5·1
2·33	189·6	11·8	4·4
3·25	185·9	15·5	4·0
4·17	182·6	18·8	3·6
5·42	178·7	22·7	3·1
6·93	174·6	26·8	2·7

$$\frac{\Delta p/\Delta t \cdot 10^3}{p_{C_2H_2Cl_2} \cdot (J_{\text{abs.}})^{0·64}} = 3·48.$$

Aus den Versuchen 63, 66 und 65 ergibt sich $k'_{(110)}$ zu 330. Als Mittelwerte der Konstanten k und k' ergeben sich bei den verschiedenen Temperaturen die Werte:

90° C	$k = 1{\cdot}9 \cdot 10^{-2}$	$k' = 140$
110° C	$k = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$	$k' = 220$
130° C	$k = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$	$k' = 330$

B. Der durch Brom sensibilisierte Zerfall des Dichlordibromäthans.

Die Versuche über den durch Brom sensibilisierten Zerfall des $C_2H_2Cl_2Br_2$ konnten nur bei einer Temperatur, nämlich bei 110° C, durchgeführt werden. Bei höheren Temperaturen machten sich Nebenreaktionen zu stark bemerkbar, während bei tiefen Temperaturen das $C_2H_2Cl_2Br_2$ einen zu geringen Dampfdruck besitzt, als daß seine Konzentration in genügend starkem Maße variiert werden konnte. Entsprechend dem Dampfdruck des $C_2H_2Cl_2Br_2$ bei 110° C von 56 mm Hg wurden die Versuche mit $C_2H_2Cl_2Br_2$-Drucken unterhalb von 50 mm Hg durchgeführt.

Es zeigte sich weiterhin, daß die Reaktion nur dann störungsfrei verlief, wenn der Bromdruck nicht mehr als etwa die Hälfte des $C_2H_2Cl_2Br_2$-Druckes betrug. Durch diese Einschränkungen waren naturgemäß die Variationsmöglichkeiten der Konzentrationen der Reaktionspartner beschränkt. Die Versuche über den Zerfall sind infolgedessen nicht geeignet, um die Kinetik der Reaktion eindeutig festzulegen. Da jedoch aus den Versuchen über die Bildung ohne weiteres die Gesetze für den Zerfall abgeleitet werden konnten, so handelt es sich hier lediglich darum, diese Gesetze zu bestätigen. Dies gelang auch mit Hilfe der durchgeführten Versuche ohne große Schwierigkeit.

Da der Zerfall mit einer sehr viel geringeren Quantenausbeute als die Bildung erfolgt, wurde mit einer erheblich (etwa 100mal) größeren Lichtintensität gearbeitet ($J_0 = 4{\cdot}7 \cdot 10^{11}$ $h\nu$/Min.) als bei den Versuchen über die Bildung.

Die Versuche zeigten, daß eine genaue Bestimmung der Gleichgewichtslage auf Grund von Zerfallsmessungen des $C_2H_2Cl_2Br_2$ nicht möglich war. Es machten sich nämlich insbesondere gegen Ende der eigentlichen Reaktion in mehr und mehr steigendem Maße Nebenreaktionen bemerkbar, die ebenfalls unter Drucksteigerung ver-

liefen[1]). Die Reaktionsgeschwindigkeit oder, besser gesagt, die beobachtete Geschwindigkeit der Druckerhöhung durchlief also ein Minimum. Es zeigte sich nun, daß dieses Minimum ungefähr an der Stelle lag, an der man auf Grund der bekannten K_p-Werte Einstellung des Gleichgewichtes hätte erwarten sollen. Man konnte dementsprechend auch bei diesen Messungen die Lage des Gleichgewichtes wenigstens ganz grob festlegen.

In den folgenden Versuchen wurden die Anfangsgeschwindigkeiten, die aus den angegebenen Gründen zur Prüfung der Gesetzmäßigkeiten besonders geeignet sind, durch graphische Extrapolation der Geschwindigkeit auf die Zeit $t=0$ erhalten. Die Werte dürften auf etwa 5% genau sein.

Nr. 18. $T=110°$ C.
$Br_2=22{\cdot}0$; $C_2H_2Cl_2Br_2=51{\cdot}2$; $P=73{\cdot}2$

$\Sigma\Delta t$	P	$\Sigma\Delta t$	$\Delta p/\Delta t\cdot 10$
0	73·2	—	5·19
6	76·0	2·8	4·67
12	78·4	5·2	4·00
20	81·0	7·8	3·25
28	83·0	9·8	2·50
38	84·6	11·4	1·60
50	87·6	14·4	2·50

In Versuch 18 ist mit $K_p=7{\cdot}88$ (siehe S. 329) bei Einstellung des Gleichgewichtes eine Druckzunahme von 10 mm *Hg* zu erwarten. Wie man sieht, fällt diese Stelle mit dem Minimum der Reaktionsgeschwindigkeit zusammen.

Die Versuche 19 und 25 zeigen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem $C_2H_2Cl_2Br_2$-Druck verläuft.

Nr. 25. $T=110°$ C.
$Br_2=10{\cdot}7$; $C_2H_2Cl_2Br_2=25{\cdot}2$;
$CO_2=35{\cdot}4$; $P=71{\cdot}3$.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t\cdot 10$
0	71·3	—	1·78
10	73·0	1·7	1·70
22	74·8	3·5	1·50
40	76·6	5·3	1·00
65	79·0	7·7	0·96

Nr. 19. $T=110°$ C.
$Br_2=10{\cdot}6$; $C_2H_2Cl_2Br_2=50{\cdot}9$;
$CO_2=11{\cdot}2$; $P=72{\cdot}7$.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t\cdot 10$
0	72·7	—	3·86
7	75·7	3·0	4·28
14	79·3	6·6	5·14
20	81·9	9·2	4·33

[1]) Auch bei der Bildungsreaktion wurden Nebenreaktionen beobachtet. Da sie sich jedoch in einer Druckzunahme äußern und die Bildung sehr schnell verläuft, störten sie dort nur in geringem Maße.

Die Bromkonzentration konnte aus den erwähnten Gründen (siehe S. 338) nicht stark variiert werden. Die Versuche 18 und 19 ergeben nun, wenn man die Änderung der Lichtabsorption berücksichtigt, daß sich die Anfangsgeschwindigkeit bei einer Erhöhung des Bromdruckes von 10 auf 20 mm nur um wenige (etwa 10) Prozent erniedrigt. Die Anfangsgeschwindigkeit von Versuch 18 beträgt nämlich 0·52, die von Versuch 19 0·385 mm/Min. Nun wird in Versuch 18 zu Beginn der Reaktion 42·5% und in Versuch 19 23·5% von J_0 absorbiert, das Verhältnis beider Größen beträgt also 1·81. Da bei dem Gesamtdruck von 70 mm *Hg*, wie noch gezeigt wird, die Reaktionsgeschwindigkeit proportional $J_{\text{abs.}}$ 0·67 verläuft, so errechnet sich, wenn man Versuch 19 als Bezugsgrundlage wählt, und die Änderung des Bromdruckes unberücksichtigt läßt, eine Anfangsgeschwindigkeit von $0{\cdot}385 \cdot 1{\cdot}81^{0{\cdot}67} = 0{\cdot}575$ mm/Min.

Nach der für die Zerfallsreaktion gültigen Geschwindigkeitsgleichung (siehe S. 344) ist ein solches Ergebnis auch zu erwarten. Es ist:

$$\frac{dp}{dt} = k\,(J_{\text{abs.}})^x\,[C_2H_2Cl_2Br_2]\,\frac{1}{[Br_2]+k'},$$

und da für k' bei 110° C der Wert 220 gefunden wurde, kann nach Berücksichtigung der verschiedenen Lichtabsorption eine Erhöhung des Bromdruckes von 10 auf 20 mm die Reaktionsgeschwindigkeit nur um etwa 5% erniedrigen.

Die Rechnung stimmt also mit dem experimentellen Ergebnis gut überein.

Den Einfluß des Lichtes auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigen die Versuche 23, 24 (35 mm *Hg* Gesamtdruck), 18, 20 (70 mm *Hg* Gesamtdruck) und 26, 27 (200 mm *Hg* Gesamtdruck).

Nr. 23. $T = 110°$ C; J_0.
$Br_2 = 11{\cdot}1$; $C_2H_2Cl_2Br_2 = 25{\cdot}4$;
$P = 36{\cdot}5$.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t\cdot 10$
0	36·5	—	1·53
15	38·7	1·2	1·47
31	40·7	4·2	1·25
51	42·7	6·2	1·00
71	44·1	7·6	0·70

Nr. 24. $T = 110°$ C; $J' = 0{\cdot}304\ J_0$.
$Br_2 = 11{\cdot}0$; $C_2H_2Cl_2Br_2 = 25{\cdot}2$;
$P = 36{\cdot}0$.

$\Sigma\Delta t$	P	$\Sigma\Delta p$	$\Delta p/\Delta t\cdot 10$
0	36·0	—	0·61
25	37·5	1·5	0·60
58	39·4	3·4	0·58
100	41·5	5·5	0·50
150	43·2	7·2	0·34

Aus beiden Versuchen errechnet sich die J-Potenz zu:

$$\frac{1{\cdot}53}{0{\cdot}61} = 2{\cdot}51 = \left(\frac{1}{0{\cdot}304}\right)^x; \quad x = 0{\cdot}77.$$

Nr. 20. $T = 110°$ C; $J' = 0{\cdot}304\ J_0$.
$Br_2 = 21{\cdot}6$; $C_2H_2Cl_2Br_2 = 50{\cdot}4$;
$P = 72{\cdot}0$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	72·0	—	2·29
15	75·2	3·2	2·13
27	77·6	5·6	2·00
45	80·6	8·6	1·67
63	82·6	10·6	1·11

Aus den Versuchen 18 und 20 errechnet sich die J-Potenz zu:

$$\frac{5{\cdot}19}{2{\cdot}29} = 2{\cdot}22 = \left(\frac{1}{0{\cdot}304}\right)^x; \quad x = 0{\cdot}67.$$

Nr. 26. $T = 110°$ C; J_0.
$Br_2 = 21{\cdot}7$; $C_2H_2Cl_2Br_2 = 51{\cdot}5$;
$CO_2 = 127{\cdot}6$; $P = 200{\cdot}8$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	200·8	—	5·81
5	203·4	2·6	5·20
12	206·2	5·4	4·00
21	208·9	8·1	3·00
30	210·7	9·9	2·00

Nr. 27. $T = 110°$ C; $J' = 0{\cdot}106 \cdot J_0$.
$Br_2 = 21{\cdot}1$; $C_2H_2Cl_2Br_2 = 51{\cdot}4$;
$CO_2 = 126{\cdot}7$; $P = 199{\cdot}2$.

$\Sigma \Delta t$	P	$\Sigma \Delta p$	$\Delta p/\Delta t \cdot 10$
0	199·2	—	1·62
15	201·2	2·0	1·33
45	203·6	4·4	0·80
75	205·3	6·1	0·57
140	207·3	8·1	0·31

Aus den Versuchen 26 und 27 berechnet sich die J-Potenz zu:

$$\left(\frac{1}{0{\cdot}106}\right)^x = 3{\cdot}59; \quad x = 0{\cdot}57.$$

Wie die Versuche eindeutig zeigen, steigt die J-Potenz analog wie bei den Versuchen über die Bildung mit zunehmenden Drucken an. Die Grenzwerte der Potenz sind für kleine Drucke 1 und für hohe Drucke 0·5. Bezogen auf gleiche Gesamtdrucke ist die Potenz bei den Versuchen über den Zerfall kleiner als bei denen über die Bildung. Dies ist auch nicht anders zu erwarten; denn die für die Zerfallsversuche verwendete Lichtintensität ist nahezu 100 mal größer als die bei den Bildungsversuchen verwendete. Die Bromatomkonzentration ist also entsprechend größer und dementsprechend werden die Reaktionen höherer Ordnung stärker hervortreten. Die Potenz 1 wird also erst bei kleineren Drucken erreicht.

Was die Abhängigkeit der Anfangsgeschwindigkeit vom Gesamtdruck anbelangt, so zeigt sie bei diesen Versuchen weitgehend den gleichen Verlauf wie bei der Bildungsreaktion. Bei 35 mm Gesamtdruck beträgt die Anfangsgeschwindigkeit 0·152, bei 70 mm Gesamtdruck 0·174 und bei 200 mm Gesamtdruck 0·194 mm/Min. Diese drei

Versuche unterscheiden sich lediglich durch ihren Gesamtdruck, der durch CO_2-Zusatz variiert wurde. Br_2 und $C_2H_2Cl_2Br_2$ betragen jeweils rund 10 bzw. 25 mm Hg.

Die Quantenausbeute für den Zerfall wurde ebenfalls bestimmt. Sie ergab sich bei 110° C und Drucken von 50 mm $C_2H_2Cl_2Br_2$ und 20 mm Br_2 zu 11 Moleküle/$h\nu$ (berechnet aus Versuch 18 für die Anfangsgeschwindigkeit 0·52 mm/Min.).

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Für die Bildung des Dichlordibromäthans wurden je nach der Höhe des Gesamtdruckes zwei Grenzgesetze gefunden:

Für kleine Drucke:

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = +\frac{d[C_2H_2Cl_2Br_2]}{dt} = k_{\mathrm{I}}\, J_{\mathrm{abs.}}[C_2H_2Cl_2]\,\frac{[Br_2]}{[Br_2]+k'}, \qquad \text{(I)}$$

und für große Drucke:

$$-\frac{d[Br_2]}{dt} = +\frac{d[C_2H_2Cl_2Br_2]}{dt} = k_{\mathrm{II}}\,(J_{\mathrm{abs.}})^{1/2}[C_2H_2Cl_2]\,\frac{[Br_2]}{[Br_2]+k'}. \qquad \text{(II)}$$

Diese Gleichungen lassen sich aus dem folgenden Reaktionsschema ableiten:

(1) $Br_2 + h\nu = Br + Br$
(2) $C_2H_2Cl_2 + Br = C_2H_2Cl_2Br$
(3) $C_2H_2Cl_2Br = C_2H_2Cl_2 + Br$
(4) $C_2H_2Cl_2Br + Br_2 = C_2H_2Cl_2Br_2 + Br$
(5) $C_2H_2Cl_2Br_2 + Br = C_2H_2Cl_2Br + Br_2$
(6a) $Br \xrightarrow[\text{Wand}]{} {}^1/_2\, Br_2$
(6b) $Br + Br + M = Br_2 + M$

Mit einem Kettenabbruch nach (6a) erhält man hieraus für die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{d[Br_2]}{dt} &= +\frac{d[C_2H_2Cl_2Br_2]}{dt} \\ &= \frac{\frac{2k_2}{k_{6a}} J_{\mathrm{abs.}}[C_2H_2Cl_2][Br_2] - \frac{2k_3k_5}{k_4k_{6a}} J_{\mathrm{abs.}}[C_2H_2Cl_2Br_2]}{[Br_2]+k_3/k_4}. \end{aligned}\right| \qquad \text{(IIIa)}$$

Für die Anfangsgeschwindigkeit (v_A) der Dichlordibromäthanbildung ist $[C_2H_2Cl_2Br_2]=0$. Man erhält also hierfür:

$$v_A = \frac{2k_2}{k_{6a}} \cdot J_{\mathrm{abs.}}[C_2H_2Cl_2] \cdot \frac{[Br_2]}{[Br_2]+k_3/k_4}. \qquad \text{(IVa)}$$

Diese Gleichung geht für $2k_2/k_{6a} = k_{\mathrm{I}}$ und $k_3/k_4 = k'$ in die experimentell gefundene Gleichung (I) über.

Mit dem Kettenabbruch nach (6b) ergibt sich:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{d[Br_2]}{dt} &= +\frac{d[C_2H_2Cl_2Br_2]}{dt} \\ &= \frac{k_2\sqrt{\frac{2\,J_{\mathrm{abs.}}}{k_{6\,b}\,M}}\,[C_2H_2Cl_2][Br_2] - \frac{k_3 k_5}{k_4}\sqrt{\frac{2\,J_{\mathrm{abs.}}}{k_{6\,b}\,M}}\,[C_2H_2Cl_2Br_2]}{[Br_2] + k_3/k_4}. \end{aligned}\right\} \quad \text{(IIIb)}$$

Für die Anfangsgeschwindigkeit ist wieder $[C_2H_2Cl_2Br_2] = 0$ und man erhält:

$$v_A = k_2\sqrt{\frac{2}{k_{6\,b}\,M}}\,[J_{\mathrm{abs.}}]^{1/2}\,[C_2H_2Cl_2]\,\frac{[Br_2]}{[Br_2] + k_3/k_4}. \quad \text{(IVb)}$$

Für $k_2\sqrt{\frac{2}{k_{6\,b}\,M}} = k_{\mathrm{II}}$ und $k_3/k_4 = k'$ erhält man daraus unsere Gleichung (II).

Da in Gleichung (I) bzw. Gleichung (IVa) $k_{6\,a} \sim 1/P$ ist, soll in dem Druckgebiet, in dem diese Gleichung gültig ist, die Reaktionsgeschwindigkeit proportional dem Gesamtdruck sein. Die Versuche bestätigten dies.

In Gleichung (II) bzw. in Gleichung (IVb) ist $M \sim P$. Man soll daher im Gültigkeitsbereich dieser Gleichung Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und $\sqrt{1/P}$ finden. Auch diese Forderung ist, wie unsere Versuche zeigen, erfüllt.

Unter der Annahme, daß in dem im Reaktionsgefäß vorliegenden Gasgemisch, $C_2H_2Cl_2 + Br_2 + CO_2$, der Diffusionskoeffizient der Bromatome etwa 0·12 cm²/sec beträgt und bei Atmosphärendruck etwa jeder 150. Stoß zweier Bromatome zur Rekombination führt, errechnet sich für die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit die in Fig. 1 wiedergegebene ausgezogene Kurve. Sie gibt die Versuchsergebnisse mit CO_2 als Zusatzgas in befriedigender Weise wieder.

Die Versuche, bei denen Helium als Zusatzgas verwandt wurde, lassen sich nicht quantitativ beschreiben. Qualitativ kann man jedoch sagen, daß Helium in Übereinstimmung mit seinem Verhalten bei analogen Reaktionen als Dreierstoßpartner wesentlich schlechter wirkt als Kohlendioxyd. Zum gleichen Ergebnis war bereits RABINOWITSCH[1]) gelangt, der den Einfluß von Helium auf die Rekombinationsgeschwindigkeit der Bromatome quantitativ untersucht hat. Er fand, daß bei einem Heliumdruck von 1 Atm. jeder 1200. Zweierstoß zweier Bromatome zur Rekombination führt. Mit diesem Wert und einem

[1]) E. RABINOWITSCH, Trans. Faraday Soc. **1935**, 689; **1936**, 907.

Diffusionskoeffizienten der Bromatome in Helium von etwa 0·4 cm² sec⁻¹ läßt sich ein Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit bei etwa 900 mm Gesamtdruck errechnen. Bei unseren Versuchen, die nur bis zu einem Gesamtdruck von etwa 700 mm durchgeführt wurden, ist dieser Punkt noch nicht erreicht worden (siehe Fig. 1).

Für den Zerfall des Dichlordibromäthans sind aus den Gleichungen (IIIa) und (IIIb) folgende beiden Grenzgesetze zu erwarten:

Kleine Drucke:

$$v_A = \frac{2\,k_3 k_5}{k_4 k_{6a}} [J_{\text{abs.}}] [C_2H_2Cl_2Br_2] \frac{1}{[Br_2] + k_3/k_4}.$$

Große Drucke:

$$v_A = \frac{k_3 k_5}{k_4} \sqrt{\frac{2}{k_{6b}}} [J_{\text{abs.}}]^{1/2} [C_2H_2Cl_2Br_2] \frac{1}{[Br_2] + k_3/k_4}.$$

Die Gültigkeit dieser beiden Gesetze ist durch die Versuche bestätigt worden, insbesondere ergab sich auch hier eine analoge Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit wie bei der Bildung des $C_2H_2Cl_2Br_2$.

Es bleiben nun noch die Aktivierungsenergien der Teilreaktionen zu bestimmen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Konstanten $k' = k_3/k_4$ erhält man als Differenz die Aktivierungsenergien der Reaktionen (3) und (4) $q_3 - q_4 = 6{\cdot}2$ kcal. Aus der Temperaturabhängigkeit von $K_p = \frac{k_3 k_5}{k_2 k_4}$ ergibt sich $q_3 - q_4 + q_5 - q_2 = 17{\cdot}3$ kcal. Daraus erhält man $q_5 - q_2 = 11{\cdot}1$ kcal.

Bei der Bromierung von Acetylen wurde für die analogen Reaktionen als Differenz $q_3 - q_4$ 5·8 kcal gefunden, also praktisch der gleiche Wert wie bei diesen Reaktionen. Man wird daher annehmen dürfen, zumal ja der Reaktionstyp der gleiche ist, daß bei der hier behandelten Reaktion den Teilreaktionen (3) und (4) die gleichen Aktivierungswärmen zukommen wie den entsprechenden Reaktionen der Acetylenbromierung. Demgemäß erhält man $q_4 \sim 5$ kcal und $q_3 \sim 11$ kcal.

Aus dem sehr kleinen Temperaturkoeffizienten der Konstanten k, die, da sie aus Versuchen bei 200 mm Gesamtdruck bestimmt wurde, durch den Ausdruck $k = \sqrt{2}\,\frac{k_2}{\sqrt{k_{6b}}}$ gegeben ist, erhält man, da $q_{6b} \approx 0$ gesetzt werden kann, für q_2 ebenfalls einen Wert von praktisch Null. Das gleiche Ergebnis wurde für die entsprechende Teilreaktion der Acetylenbromierung gefunden. Mit $q_2 = 0$ kcal erhält man für q_5

einen Wert von 11 kcal. Man hat also jetzt $q_4 = 5$ kcal (Annahme); $q_3 = 11$ kcal; $q_2 = 0$ kcal und $q_5 = 11$ kcal. Damit sind die Aktivierungsenergien sämtlicher Teilreaktionen bestimmt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Bromierung von Dichloräthylen, die zwar im Gegensatz zur Bromierung von Acetylen zu einem Gleichgewicht führt, in ihren sonstigen Eigenschaften mit dieser Reaktion große Ähnlichkeit aufweist und daß sie sich den allgemeinen Gesetzmäßigkeiten der Lichtreaktionen der Halogene völlig einordnet[1]). Darüber hinaus wurde hier bei einer komplizierten Kettenreaktion der gleiche Einfluß des Gesamtdruckes auf den Kettenabbruch festgestellt, wie er schon bei einfachen Systemen, die lediglich Halogen und ein inertes Fremdgas enthielten, beobachtet und quantitativ gedeutet wurde.

[1]) H.-J. Schumacher, Z. angew. Ch. **49** (1936) 613.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Die Zersetzung von Wasserdampf durch Röntgenstrahlen.

Von

Paul Günther und **Luise Holzapfel.**

(Eingegangen am 4. 1. 39.)

Der Umstand, daß reines Wasser durch α-Strahlen zersetzt wird, macht auch eine chemische Empfindlichkeit gegen Röntgenstrahlen wahrscheinlich, und diese wurde erstmalig für Wasserdampf nachgewiesen. Zur Erhöhung der Absorption wurde Xenon beigemischt. Die Anzahl der zersetzten Wassermoleküle ist etwa gleich der Anzahl der durch die Strahlung erzeugten Ionenpaare.

Risse[1]) hat beim Bestrahlen von reinem flüssigen Wasser mit Röntgenstrahlen keine Zersetzung des Wassers nachweisen können. Wenn gelöster Sauerstoff zugegen war, wurden geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd gebildet. Übereinstimmend hiermit haben Fricke[2]) und Brownscombe bei der Bestrahlung von extrem gereinigtem Wasser mit 150 Kiloröntgen (kr) auch bei der Anwendung einer äußerst empfindlichen Analysenmethode keine Zersetzung gefunden. Die Wasserstoffsuperoxydbildung mit gelöstem Sauerstoff hat Fricke[3]) näher untersucht. Bei der Anwesenheit von Brom- oder Jodionen im Wasser fanden Fricke[4]) und Hart eine geringe Zersetzung des Wassers in Wasserstoff und Wasserstoffsuperoxyd oder Sauerstoff, wobei aber keinesfalls die Halogenionen nur durch die Vergrößerung der Strahlensorption gewirkt haben können, da ihre Konzentration extrem gering und weitgehend einflußlos auf die Größe des Zersetzungseffektes war (zwischen 10^{-3} bis 10^{-5} mol.). Bei höheren Kaliumjodidkonzentrationen wurde außerdem eine Jodabscheidung bei der Bestrahlung bemerkbar, was ein Zeichen dafür ist, daß das Halogen irgendwie an der Röntgenreaktion beteiligt ist. Schließlich fanden Fricke[5]), Hart und Smith bei zahlreichen in Wasser gelösten organischen Stoffen bei der Bestrahlung eine Reaktion mit dem „aktivierten“ Wasser. Der Sachverhalt läßt sich dahin zusammenfassen, daß zwar viele Reaktionen des Wassers mit gelösten

---

[1]) O. Risse, Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 133. [2]) H. Fricke und E. R. Brownscombe, Physic. Rev. **44** (1933) 240. [3]) H. Fricke, J. chem. Physics **2** (1934) 349; **2** (1934) 556. [4]) H. Fricke und E. J. Hart, J. chem. Physics **3** (1935) 596. [5]) H. Fricke, E. H. Hart und H. R. Smith, J. chem. Physics **6** (1938) 229.

Stoffen unter dem Einfluß von Röntgenstrahlen beschrieben sind, aber bezüglich der Zersetzlichkeit des reinen Wassers nur erfolglose Versuche.

Diese Sachlage ist insofern unbefriedigend, als die Zersetzung des Wassers durch α-Strahlen leicht gelingt und sogar eine β-Strahlenzersetzung für flüssiges Wasser von DUANE[1]) und SCHEUER ausdrücklich nachgewiesen worden ist. Auch Versuche von NÜRNBERGER[2]) sprechen für eine β-Strahlenempfindlichkeit. Nun sind aber die chemischen Röntgenstrahleneffekte eigentlich auch nur die Wirkungen der ausgelösten Sekundärelektronen, so daß eine chemische Röntgenempfindlichkeit des Wassers grundsätzlich zu erwarten ist. Für mehrere gasförmige Systeme[3]) konnte gezeigt werden, daß die chemische Ausbeute je Ionenpaar eine feststehende Größe hat, gleichgültig ob die Ionen durch Röntgenstrahlen oder durch α-Strahlen erzeugt werden. Von DUANE und SCHEUER ist die α-Strahlenempfindlichkeit des Wassers in allen drei Aggregatzuständen quantitativ untersucht worden, und die Befunde dieser Autoren an flüssigem Wasser haben später NÜRNBERGER[2]) und LANNING und LIND[4]) bestätigt. Im Hinblick auf die schon genannten Befunde FRICKEs und seiner Mitarbeiter über die große Bedeutung von Verunreinigungen hat NÜRNBERGER[5]) in einer besonderen Arbeit für das flüssige Wasser noch ausdrücklich nachgewiesen, daß seine α-Strahlenempfindlichkeit keinesfalls erst durch Verunreinigungen herbeigeführt wird. Bei dieser Sachlage erschien es angebracht, erneut eine Röntgenempfindlichkeit des reinen Wassers unter Versuchsbedingungen zu suchen, bei denen die absorbierte Strahlendosis und die Empfindlichkeit der Analyse möglichst groß waren.

---

[1]) W. DUANE und O. SCHEUER, Le Radium **10** (1913) 33. Dies ist die erste quantitative Untersuchung. Die Entdeckung der radioaktiven Wasserzersetzung stammt von M. GIESEL (Berliner Ber. **35** (1902) 3605). Die Wasserstoffsuperoxydbildung dabei hat zuerst KERNBAUM festgestellt (C. R. Acad. Sci. Paris **148** (1909) 705; Le Radium **6** (1909) 225). [2]) C. E. NÜRNBERGER, J. physic. Chem. **38** (1934) 47. [3]) Das deutlichste Beispiel ist die Jodwasserstoffzersetzung, bei der die auf ein Ionenpaar bezogene Röntgenempfindlichkeit (GÜNTHER und LEICHTER, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 443) mit einer älteren Bestimmung der α-Strahlenempfindlichkeit (J. VANDAMME, Bull. Soc. chim. Belgique **41** (1932) 597) nur ungefähr, mit einer späteren Bestimmung dieser Größe (K. GILMORE BRATAIN, J. physic. Chem. **42** (1938) 617) aber genau übereinstimmt. [4]) F. C. LANNING und S. C. LIND, J. physic. Chem. **42** (1938) 1229. [5]) C. E. NÜRNBERGER, J. physic. Chem. **41** (1937) 430.

Weil die Entsprechung von α-Strahlen- und Röntgenempfindlichkeit nur für den Gaszustand quantitativ bewiesen ist, wurde zunächst mit Wasserdampf gearbeitet. Das ergab obendrein den Vorteil, daß die Anwesenheit löslicher fester Stoffe, die nach FRICKE[1]) und HART so bedeutungsvoll sein kann, von vornherein ausgeschlossen war, und daß die Röntgenabsorption durch den Zusatz von Xenon sehr stark gesteigert werden konnte, ohne daß damit ein möglicherweise chemisch-aktiver Körper eingebracht wurde. Die Analyse erfolgte durch Messung des gebildeten Wasserstoffes in einem MACLEOD-Manometer, nachdem durch Ausfrieren mit flüssigem Wasserstoff alles andere kondensiert worden war. Dabei war es dann unerheblich, ob bei der Zersetzung Sauerstoff frei wurde, oder ob die zu erwartende Wasserstoffsuperoxydbildung vollständig eintrat. Der Nachweis der Zersetzung durch den Wasserstoff war extrem empfindlich und enthielt obendrein die besondere Sicherheit, daß die Vortäuschung eines Zersetzungseffektes durch anfänglich als Verunreinigung vorhandene andersartige Gasspuren ausgeschlossen war. Die Messung der Wasserstoffsuperoxydbildung wäre schwerlich ebenso empfindlich zu gestalten gewesen und nicht völlig von der Unsicherheit zu befreien, daß sie durch Spuren vorher nichtentfernten Sauerstoffes verursacht wäre, der ja bei der Röntgenbestrahlung mit Wasser reagiert.

Versuchsanordnung und Ergebnisse.

Da trotz der Sensibilisierung mit Xenon nur ein sehr geringer Zersetzungseffekt zu erwarten war, wurde noch zusätzlich der Strahlengang auf maximale Ausnutzung der Strahlungsenergie der Röhre abgestellt, obgleich das auf Kosten der Genauigkeit der Dosismessung gehen mußte. Es wurde das gesamte, in seiner ganzen Erstreckung keinesfalls homogene Strahlenfeld einer HADDING-Röhre von weicher Strahlung (Molybdänantikathode, 13 bis 15 mA, etwa 42 kV) ohne Ausblendung und ohne eigentliche Filterung ausgenutzt. Eine gewisse Filterung erfolgte schon durch die 1 mm starke Quarzwand des Reaktionsgefäßes. Die effektive Wellenlänge dahinter wurde in einem besonderen Versuch durch Absorption in Xenon zu 0·71 Å bestimmt (μ/ϱ gemessen zu 40·2[2])). Das Reaktionsgefäß griff über den Strahlenkegel allseitig etwas über.

[1]) H. FRICKE und E. J. HART, J. chem. Physics **3** (1935) 596. [2]) Bei der Auswertung der Wellenlänge wurde Bezug genommen auf eine Messung von μ/ϱ für Jod bei 0·71 Å zu 39·76 (K. A. WINGÅRDH, Z. Physik **8** (1922) 363).

Das Bestrahlungsgefäß war die 115 cm³ große Kompressionskugel eines MacLeod-Manometers, auf der die Meßkapillare von 1 mm Durchmesser und 10 cm Länge saß. Von dem unten eintretenden Steigrohr für das Quecksilber führte seitlich ein weites Rohr zur Ausfrierfalle. Gegen die Quecksilberpumpe wurde das System mit einem Hahn (Apiezonfett) mit weiter Bohrung abgeschlossen. Das Gesamtvolumen des Raumes über dem ausgefrorenen Kondensat betrug dann 140 cm³, so daß in der Kugel vier Fünftel vom Gesamtvolumen des vorhandenen Gases zur Kompression abgegriffen wurden. Bei der Berechnung der Gasmenge war zu berücksichtigen, daß das Gas in der sehr kleinen gekühlten Falle etwa die 15fache Dichte hatte. Der ganze Apparat bestand aus Quarz. Wegen des geringen Sättigungsdampfdruckes des Wassers wurde bei etwas erhöhter Temperatur gearbeitet (etwa 40°). Ein Heizmantel aus Asbest umschloß die Kugel, die Meßkapillare und den Ansatz des Quecksilbersteigrohres. An seiner vor der Röntgenröhre liegenden Wand war ein Fenster ausgespart und mit 0·01 mm starker Aluminiumfolie verschlossen. Im Inneren des Heizmantels waren mehrere kleine Heizspiralen verteilt, so daß während der Versuche eine räumlich gleichmäßige und konstante Temperatur gewährleistet war. Die Temperatur wurde während der Versuche fortlaufend beobachtet und gelegentlich korrigiert.

Vor der Füllung wurde die Quarzapparatur tagelang unter Erwärmung ausgepumpt. Danach war in der Meßkapillare des MacLeod, die Druckmessungen bis zu 10^{-5} mm zuließ, kein Gasrest mehr nachzuweisen. (Vor der Quecksilberpumpe lag eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle.) Dann wurde etwa 1 cm³ Wasser in die Ausfrierfalle destilliert, wo es als Vorrat während der ganzen Versuchsreihe verblieb. Ebenso wurde Xenon in solcher Menge eingelassen, daß bei ungekühlter Falle ein Xenondruck von 400 mm bestand. Beim Kühlen der Falle mit flüssigem Wasserstoff war im MacLeod wiederum kein Gasdruck nachweisbar. Erneutes Erwärmen und Aufheizen des Heizmantels änderte daran nichts.

Beim Bestrahlen ergab immer der erste Versuch nach dem Auspumpen im Vergleich zu den späteren eine zu geringe Wasserstoffentwicklung, was auf eine Adsorption des Gases an den Quarzwänden zurückzuführen ist. Wenn die Versuche aber ohne erneutes Auspumpen unter ständiger Vermehrung der Wasserstoffmenge wiederholt wurden, oder wenn beim ersten Versuch extrem lange bestrahlt wurde, ergaben sich befriedigend übereinstimmende Resultate.

Das bestrahlte Wasser war Leitfähigkeitswasser von Kahlbaum-Schering, das zur völligen Reinigung 6 Wochen lang in einem Entgasungsapparat nach Taylor[1]) entgast worden war. Danach wurde es noch im Hochvakuum destilliert und schließlich in der Quarzfalle des Bestrahlungsapparates kondensiert.

Das aus dem Handel[2]) bezogene Xenon wurde durch mehrfaches Destillieren im Hochvakuum zwischen Kohlensäure und flüssiger Luft gereinigt.

Die Messung der absorbierten Strahlendosis erfolgte nach einem photographischen Verfahren, das darauf hinauslief, die Schwärzung auf einer in den Strahlengang gestellten photographischen Platte zu photometrieren und zu planimetrieren und dann mit Hilfe von Schwärzungskeilen auf Strahlenintensitäten umzurechnen. Wenn eine solche Aufnahme einmal hinter dem evakuierten Reaktionsgefäß und ein anderes Mal hinter dem mit Xenon gefüllten Gefäß gemacht worden war, ließ sich aus dem Vergleich der beiden Aufnahmen die im Xenon absorbierte Energie berechnen. Das Verfahren ließ keine besondere Genauigkeit zu, war aber bei der ganz auf optimale Ausnutzung der Röhrenstrahlung bedachten Versuchsanordnung das allein anwendbare.

Die photographische Platte stand in 20 cm Abstand vom Brennfleck der Röhre, während der Mittelpunkt der bestrahlten Kugel 6·5 cm davon entfernt war. Die Schwärzung auf der Platte gab also die räumliche Verteilung der Intensität in diesem Abstand wieder. Da die Quarzkugel ringsherum seitlich überall etwas über den Strahlenkegel hinausragte, war kein Röntgenschatten davon zu sehen. In der Mitte war das Strahlenfeld in diesem Abstande ziemlich gut homogen, und zur Ermöglichung einer Absolutmessung der Dosis wurde in einem Versuch an die Stelle, wo bei der Aufnahme der zentrale Strahl die Platte traf, ein Ionometer gebracht. Die Intensität betrug hier 7·15 r je Minute[3]), wenn die Quarzkugel leer war. Diese Intensität wurde der auf der entsprechenden photographischen Aufnahme an der entsprechenden Stelle aufgetretenen Schwärzung zugeordnet. Alle anderen Schwärzungen konnten dann mit Hilfe von Schwärzungskeilen, die mit der gleichen Strahlung bei wechselnden Belichtungszeiten aufgenommen worden waren, als Intensitäten ausgewertet werden. Allerdings wurde die Strahlung zum Photographieren niemals

[1]) R. K. Taylor, J. Amer. chem. Soc. **52** (1930) 3576. [2]) Von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth. [3]) Die Messung machte infolge des vorübergehenden Ausfalls eigener Instrumente Herr Regierungsrat Dr. Jaeger von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, wofür wir ihm bestens danken.

unverändert verwandt, weil sie in 20 cm Abstand vom Brennfleck so intensiv war, daß sich unzweckmäßig kurze Belichtungszeiten ergeben hätten. Deshalb wurde bei allen photographischen Aufnahmen eine Aluminiumplatte von 1·95 mm Dicke in den Strahlengang gebracht, durch welche die Intensität um den Faktor[1]) 0·146 geschwächt wurde. Für alle Berechnungen fiel dieser Fehler aber heraus, weil die direkt gemessene ungeschwächte Intensität derjenigen Schwärzung zugeordnet war, die durch sie nach der Vorschaltung der Aluminiumscheibe erzeugt wurde. Obgleich bei der Aufnahme mit Xenonfüllung der Absorptionsweg für den zentralen Strahl des Feldes, der auch durch die Mitte der Reaktionskugel ging, am längsten war — die Absorption des Xenons machte hier etwa 50% aus — trat doch hier in der Mitte die stärkste Intensität durch. Dies kam daher, daß der von der Röhre ausgehende Strahlenkegel im zentralen Teil seine weitaus stärkste Intensität hatte, und nach Maßgabe der geometrischen Verhältnisse nahm für kleine Raumwinkel um den zentralen Strahl herum die Laufstrecke in der großen Kugel zunächst nur wenig ab. Wo am Rande der Kugel die ganz kurzen Laufstrecken auftreten mußten, gelangte gar keine Strahlung hin, weil ja der Querschnitt des Strahlenkegels an der Stelle, an der die Kugel stand, kleiner war als der Querschnitt der Kugel. Im Gebiet der dazwischenliegenden Raumwinkel überholte der Intensitätsabfall des Strahlenkegels nach den Rändern zu den Einfluß der abnehmenden Absorptionsstrecken. In der Nähe des zentralen Strahles wirkten sich die gegenläufigen Einflüsse also so aus, daß ein verhältnismäßig großes Gebiet wenig veränderlicher Schwärzung entstand, was für die Genauigkeit der photometrischen Auswertung günstig war.

Um das Auftreten zu tiefer, photometrisch ungünstiger Schwärzungen zu vermeiden und gleichzeitig die Gradation der Platte möglicht gut auszunutzen, wurden die Aufnahmen mit und ohne Xenonfüllung verschieden lange belichtet, nämlich 10 bzw. 20 Sekunden. Dann waren die tiefsten Schwärzungen etwa gleich. Die ungefähr elliptischen Schwärzungsfelder wurden dann längs eines zentralen Achsenkreuzes mikrophotometriert. Punkte gleicher Schwärzung wurden

[1]) Hieraus berechnet sich eine effektive Wellenlänge von 0·62 Å. Bei der starken Absorption ist eine erhebliche Härtung der Strahlung eingetreten. Bei der Berechnung der Zersetzungsversuche wurde aber mit der in Xenon bestimmten Wellenlänge gerechnet (0·71 Å, vgl. S. 348), weil bei dieser Bestimmung die Absorption gleich der bei den Zersetzungsversuchen selbst war.

von Hand durch geschlossene Linienzüge verbunden (in dreifacher linearer Vergrößerung), wobei die Ungenauigkeit dadurch vermindert wurde, daß gerade im zentralen Gebiet die große Intensität langsam abfiel und deswegen die Schwärzung eben nicht sehr inhomogen war. Die Schwärzung zwischen zwei benachbarten Linien wurde als homogen betrachtet. So wurde auf jeder der beiden Platten die Schwärzung in 16 Stufen abgeteilt. Diese Bänder wurden planimetriert und aus der Größe ihrer Fläche und aus der Schwärzungstiefe konnte eben dann mit Hilfe von Schwärzungskeilen die auf jeden einzelnen Streifen eingefallene Dosis ermittelt werden. Die Summierung ergab die gesamte aufgefallene Strahlendosis. In 10 Sekunden waren 16·9 r-Einheiten durch das leere Reaktionsgefäß und in 20 Sekunden 28·1 r-Einheiten durch das gefüllte Reaktionsgefäß insgesamt hindurchgetreten[1]). Also sind in 20 Seknnden 5·7 r von der Xenonfüllung von 400 mm Druck absorbiert worden, oder in 1 Sekunde 0·29 r-Einheiten.

Zur Auswertung der röntgenchemischen Versuche ist die Kenntnis der Anzahl der gebildeten Ionenpaare erforderlich. Zum Umrechnen der im Xenon absorbierten Energie in eV brauchte man die Absorption der Luft für die Röntgenstrahlung der Wellenlänge 0·71 Å, da die r-Einheit für Luft als ionisiertes Gas definiert ist. Eine direkte Messung der Luftabsorption gerade für diese Wellenlänge liegt nicht vor. Aus der Formel von STOCKMEYER[2]) ist der Absorptionskoeffizient zu 0·91 zu extrapolieren. Der COMPTON-Effekt kann vernachlässigt werden. Der Faktor für die Umrechnung von r-Einheiten in erg ergibt sich dann nach der bekannten Art der Berechnung zu 105 und bei der weiteren Umrechnung in eV kommt noch der Faktor $6{\cdot}25 \cdot 10^{11}$ dazu. Die 0·29 r-Einheiten je Sekunde entsprechen dann 30·5 erg oder $191 \cdot 10^{11}$ eV je Sekunde. Da nach GÄRTNER[3]) zur Bildung eines Ionenpaares in Xenon durch Röntgenstrahlen 22·1 eV gebraucht werden, ergibt sich die Anzahl der in dem ganzen durchstrahlten, von Xenon erfüllten Raum gebildeten Ionenpaare zu $8{\cdot}64 \cdot 10^{11}$ je Sekunde.

Die Ergebnisse der röntgenchemischen Versuche sind in der folgenden Tabelle enthalten. In den ersten Spalten stehen die Angaben über die Füllung des Bestrahlungsgefäßes und die Wasserstoff-

---

[1]) Der wirklich auf die photographische Schicht aufgefallene Betrag ist infolge der Abschirmung durch die Aluminiumplatte (vgl. S. 351) etwa siebenmal geringer gewesen. [2]) W. STOCKMEYER, Ann. Physik **12** (1932) 71. [3]) O. GÄRTNER, Ann. Physik (5) **23** (1935) 225.

entwicklung. In der letzten Spalte ist die Anzahl der je Sekunde gebildeten Wasserstoffmoleküle zur Anzahl der in der gleichen Zeit gebildeten Ionenpaare in Beziehung gesetzt.

Versuchsergebnisse.

Xenondruck 400 mm.

Nr.	Bestrahlungsdauer in Std.	Temperatur in °	Wasserdampfdruck mm Hg	cm³ H_2 gebildet Red. auf 760 mm und 0°	Moleküle H_2 gebildet	Moleküle H_2 je sec	Moleküle H_2 je Ionenpaar
1	10	40·0	55	$1{\cdot}54 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}17 \cdot 10^{16}$	$1{\cdot}16 \cdot 10^{12}$	1·34
2	15	41·6	60	$2{\cdot}09 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}65 \cdot 10^{16}$	$1{\cdot}05 \cdot 10^{12}$	1·21
3	13	42,0	61	$2{\cdot}07 \cdot 10^{-3}$	$5{\cdot}58 \cdot 10^{16}$	$1{\cdot}20 \cdot 10^{12}$	1·38
4	20	42·0	61	$> 4 \cdot 10^{-3}$	—	—	—

Das quantitative Ergebnis ist so aufzufassen, daß auf die Bildung eines Ionenpaares auch immer die Zersetzung etwa eines Wassermoleküls entfällt. Daß die Zahlen alle etwas höher liegen als 1, kann darin seinen Grund haben, daß sie ja alle auf dieselbe Dosismessung bezogen sind, die nicht sehr genau gewesen sein kann und auch nicht unmittelbar während eines röntgenchemischen Versuches gemacht worden ist, so daß noch die unvermeidliche Unsicherheit in der Reproduktion der Strahlung der Röhre eingeht. Die Abweichungen der zu vergleichenden Einzelwerte untereinander liegen im Rahmen der zu erwartenden Versuchsfehler. Die Messung der Wasserstoffmenge im MacLeod ist zwar an sich sehr genau, aber über die Menge des in der extrem gekühlten Falle verbliebenen Gasrestes besteht unvermeidlich eine gewisse Unsicherheit.

Erörterung.

Um die Annahme zu sichern, daß es sich hier wirklich um die gesuchte Zersetzung des Wassers durch Röntgenstrahlen handelt, ist zunächst die Proportionalität der entwickelten Wasserstoffmenge mit der Bestrahlungszeit festzustellen. Dieses geht aus dem Versuchen Nr. 1 und 2 und noch deutlicher aus dem nicht quantitativ durchgeführten Versuch 4 hervor. Hier trat nach 40stündiger Belichtungszeit — der Versuch war zeitlich der erste, der in der Erwartung eines sehr geringen Effektes angestellt wurde — eine Wasserstoffmenge auf, die so groß war, daß sie in dem MacLeod nicht mehr gemessen

werden konnte. Die Meßmöglichkeit hörte etwa bei $5 \cdot 10^{-3}$ cm³ Gas (reduziert auf Normalbedingungen) auf. Nach Maßgabe der anderen Versuche hätten in 40 Stunden etwa $6 \cdot 10^{-3}$ cm³ Gas entstehen müssen. Die Feststellung der Proportionalität zwischen Ausbeute und Einstrahlung ist wichtig im Hinblick auf einen Befund von FRICKE[1]) und BROWNSCOMBE, die bei der Bestrahlung von höchstgereinigtem flüssigen Wasser mit der VAN SLYKE-Analysenmethode auch Spuren von Wasserstoff fanden. Diese Spuren nahmen aber nach Aufstrahlung weniger kr nicht mehr mit der Dosis zu. Sie wurden deshalb auf die Zersetzung minimaler Verunreinigungen zurückgeführt. Bei unseren Versuchen besteht aber die Proportionalität des Effektes mit der Dosis.

Ein weiteres Argument für die Annahme, daß bei unseren Versuchen anders als bei den genannten Autoren eine wirkliche Wasserzersetzung vorgelegen hat, ergibt sich daraus, daß die von uns beobachtete Wasserstoffentwicklung um Größenordnungen stärker war. FRICKE und BROWNSCOMBE haben etwa 150 kr aufgestrahlt, und wenn man eine effektive Wellenlänge von 0·42 Å annimmt, so sind in jedem Kubikzentimeter Wasser etwa 31 kr absorbiert worden. Die Genauigkeit des Wasserstoffnachweises im VAN SLYKE-Apparat wird zu etwa 1 μMol je Liter angegeben, also zu etwa $1 \cdot 10^{-9}$ Mol je cm³. Von dieser Größenordnung war auch wohl die in ihrem Versuch aus je 1 cm³ des bestrahlten Wassers entwickelte Wasserstoffmenge. Bei unserem 10 Stundenversuch (Nr. 1) mit dem gasförmigen System wurden in dem ganzen durchstrahlten Raum 10·4 kr absorbiert, also dreimal weniger als bei FRICKE und BROWNSCOMBE in einem einzigen cm³ Flüssigkeit, und dabei wurde sehr viel mehr Gas, nämlich etwa 10^{-7} Mol Wasserstoff entwickelt. Der chemische Effekt, der der wirklichen Absorption einer Röntgeneinheit entspricht, ist bei uns also etwa um 2 Zehnerpotenzen größer. Es liegt demnach gar kein Anlaß vor, die Gasentwicklung auch bei uns auf eine Reaktion mit Verunreinigungen zurückzuführen, zumal das angewandte Wasser extrem gereinigt war. Es erscheint dann nach den Versuchen von FRICKE und BROWNSCOMBE, als ob das flüssige Wasser gegen Röntgenstrahlen viel unempfindlicher ist als das gasförmige.

Der eine ganz oben erwähnte Versuch von RISSE[2]), reines flüssiges Wasser durch Röntgenstrahlen zu zersetzen, hätte wegen der geringen Empfindlichkeit der damals

[1]) H. FRICKE und E. R. BROWNSCOMBE, Physic. Rev. **44** (1933) 240.

[2]) O. RISSE, Z. physik. Chem. (A) **140** (1929) 133.

angewandten Analysenmethode auch dann keinen Effekt ergeben können, wenn die Röntgenempfindlichkeit des flüssigen Wassers ebenso groß wäre wie die Empfindlichkeit des Dampfes in unserem Versuch. RISSE hat etwa 75 kr aufgestrahlt und somit bei seiner Wellenlänge etwa 16 kr in 1 cm³ zur Absorption gebracht. Es wurden 4 cm³ Wasser bestrahlt, und unter Zugrundelegung unserer Versuche, wonach die Absorption von 10 kr ungefähr einem Umsatz von 10^{-7} Mol entspricht, hätten insgesamt etwa $6 \cdot 10^{-7}$ Mol Umsatz auftreten können. RISSE hat nicht versucht, den Wasserstoff aufzufangen, sondern das gebildete Wasserstoffsuperoxyd mit einer $^1/_{300}$ norm. Permanganatlösung zu titrieren. Damit konnte der Nachweis einer Menge Wasserstoffsuperoxyd, die noch unter 10^{-6} Mol liegt, nicht gelingen. Sein erster Versuch einer Zersetzung des Wassers durch Röntgenstrahlen hat aber doch wohl die geschichtliche Bedeutung, daß er der erste exakte Nachweis der verhältnismäßig großen Unempfindlichkeit des Wassers gegen Röntgenstrahlen ist. Dieser Indifferenz des Wassers kommt ja im Hinblick auf die biologischen Wirkungen der Röntgenstrahlen eine besondere Bedeutung zu.

Man kann nun einen Vergleich unseres Röntgenstrahleneffektes mit der gemessenen α-Strahlenempfindlichkeit vornehmen. Die ersten Zersetzunsgversuche mit α-Strahlen haben DUANE[1]) und SCHEUER an flüssigem Wasser angestellt. Sie kommen zu dem Ergebnis, daß von einer gegebenen Strahlendosis nahezu ebenso viele Moleküle Gas entwickelt werden, wie die gleiche Dosis in Luft Ionenpaare erzeugt. Der Quotient ist ein wenig größer als 1, nämlich 1·06, und in einem andern Versuch, bei dem die Autoren noch eine geringe β- und γ-Strahlenwirkung nebenher annehmen, 1·29. Bei der Beziehung auf die gebildeten Wasserstoffmoleküle allein erniedrigen sich diese Werte um ein Drittel, aber es ist mit der Genauigkeit der schwierigen Versuche wohl durchaus vereinbar, ihr Ergebnis darin zu sehen, daß die Anzahl der durch eine gegebene Dosis in Luft zu erzeugenden Ionen etwa gleich groß sei wie die Anzahl der durch die gleiche Dosis in flüssigem Wasser zu zersetzenden Wassermoleküle. Die schon erwähnten, sehr viel späteren α-Strahlenversuche von NÜRNBERGER und von LANNING und LIND lassen innerhalb ihrer Fehlergrenzen denselben Schluß zu. Bei unseren Röntgenstrahlenversuchen mit Wasserdampf und dem zu ionisierenden Gas Xenon in homogenem Gemisch kommt gerade das gleiche heraus. Diese quantitative Übereinstimmung der α-Strahlenversuche verschiedener Autoren mit unseren Röntgenstrahlenversuchen ist wieder ein Argument dafür, daß die von uns beobachtete Wasserstoffentwicklung wirklich die gesuchte röntgenchemische Zersetzung des Wassers ist.

[1]) W. DUANE und O. SCHEUER, Le Radium **10** (1913) 33.

Die Übereinstimmung dieser α-Strahlenversuche an flüssigem Wasser mit unseren Röntgenversuchen an Wasserdampf schließt in sich, daß unser Befund mit den Versuchen FRICKES und BROWNSCOMBES, flüssiges Wasser durch Röntgenstrahlen zu zersetzen, nicht übereinstimmt in dem Sinne, daß die Röntgenempfindlichkeit des flüssigen Wassers eben ganz unerwartet gering zu sein scheint. Hierauf wiesen FRICKE und BROWNSCOMBE schon selbst hin.

Bezüglich der Rolle des Xenons wurde zu Anfang von der Vermutung ausgegangen, daß es sich als völlig neutraler, lediglich die Ionenkonzentration in dem reaktiven System bei gegebener Strahlungsdichte erhöhender Körper verhält. Dabei sollte den Xenonionen der gleiche Umsatz zuzuordnen sein wie solchen Ionen, die bei der Bestrahlung von Wasserdampf gebildet werden. Bei der gewählten Versuchsanordnung konnten praktisch nur Xenonionen vorhanden sein, weil das Xenon wegen seiner hohen Ordnungszahl ein viel stärkeres Bremsvermögen für Elektronen hat als der Wasserdampf, weiterhin weil seine Ionisierungsspannung[1]) niedrig ist und es obendrein in starkem Überschuß vorhanden ist. Bei einem andern röntgenchemischen Beispiel, nämlich für den sensibilisierten Azomethanzerfall, konnte direkt gezeigt werden[2]), daß dem Xenon dort wirklich weitgehend diese Rolle des neutralen Sensibilisators zukommt, denn die ionenchemische Ausbeute ist unabhängig vom Verhältnis des Xenondruckes zum Azomethandruck über einen weiten Bereich. Bei Azomethangehalten unter 30% fällt die Ausbeute allerdings ab, aber hier kann sich ein ionenchemischer Anregungsakt maximal auch auf 4 Azomethanmoleküle auswirken, indem er sie zum Zerfall bringt. Bei zu großer Verdünnung des Azomethans im Xenongemisch tritt die maximale ionenchemische Ausbeute aus irgendwelchen Gründen nicht mehr auf. Wenn bei der Wasserzersetzung aber wirklich jeweils der Bildung eines Ionenpaares maximal der Zerfall eines Moleküls entspräche, wäre der Abfall der Ausbeute beim Wasserdampf-Xenongemisch erst

[1]) Die relative Gesamtionisation durch α-Strahlen ist bei Xenon größer als bei irgendeinem anderen untersuchten Gas (LANDOLT-BÖRNSTEIN, III. Erg.-Bd. Berlin 1935. S. 1310, Tabelle 16a). In den untersuchten Fällen ist die relative Gesamtionisation für Elektronenstrahlen und für α-Strahlen immer ziemlich gleich gefunden worden (vgl. Handbuch der Physik. 2. Aufl. Bd. 22/2, S. 61, Tabelle 20. Berlin 1933). [2]) P. GÜNTHER und H. THEOBALD, Z. physik. Chem. (B) 40 (1938) 1. Die Versuche konnten inzwischen von Herrn Dr. F. GEBERT bestätigt werden (noch unveröffentlicht).

bei niedrigeren Wasserdampfkonzentrationen zu erwarten. Nun sind die Versuche von DUANE und SCHEUER mit 100%igem flüssigem Wasser angestellt, und sie enthalten die größte ionenchemische Ausbeute, die je bei der Anregung des Zerfalls von reinem Wasser mit α-Strahlen beobachtet worden ist. Da unsere Röntgenstrahlenversuche mit diesen übereinstimmen, in dem sie die gleiche ionenchemische Ausbeute ergeben, erscheint die Vermutung berechtigt, daß diese der Art des Reaktionsverlaufes nach die maximale ist, und also in unserer Versuchsanordnung eine Erhöhung des Wasserdampfgehaltes im Xenongemisch nicht zu einer Erhöhung der ionenchemischen Ausbeute geführt hätte. Wenn diese Vermutung zutrifft, hätte das Xenon bei unseren Versuchen, bei denen nur 15% Wasserdampf vorhanden waren, wirklich nur durch die Erhöhung der Röntgenabsorption gewirkt. Die Versuche werden im Sinne möglichst weitgehender Konzentrations-, Druck- und auch Temperaturvariationen noch mit einer verbesserten Apparatur fortgesetzt werden. Auch über die Röntgenempfindlichkeit des flüssigen Wassers werden noch neue Versuche angestellt.

Eine Vorstellung über den elementaren Verlauf dieser röntgenchemischen Wasserzersetzung, also darüber, wie Ionisierungen und Umladungen wirklich mit dem Molekülzerfall verknüpft sind, oder ob sie es vielleicht gar nicht unmittelbar sind, kann man sich aus dem vorliegenden Material noch nicht bilden. Gesichert erscheint dadurch nur die vorher vergeblich gesuchte Existenz dieser röntgenchemischen Reaktion.

Vor DUANE und SCHEUER ist auch die α-Strahlenempfindlichkeit des gasförmigen und des festen Wassers gemessen worden, aber die für die Zersetzung des Dampfes gefundene Ionenausbeute erscheint zweifelhaft. Die Verfasser finden nämlich einen etwa 20mal geringeren Wert als beim flüssigen Wasser und ungefähr das gleiche auch für die Zersetzung des Eises. Nun ist es reaktionskinetisch kaum zu verstehen, wie für den gasförmigen und festen Zustand derselbe Reaktionsverlauf herauskommen kann und für den dazwischen liegenden flüssigen Aggregatzustand ein sehr viel anderer. Nimmt man noch hinzu, daß die beiden Versuche von DUANE und SCHEUER mit Wasserdampf sich im Ergebnis um den Faktor 3 unterscheiden, so gibt dies die Berechtigung, sie geringer zu bewerten als die Versuche mit flüssigem Wasser. Allein die letzteren sind auch von anderen Autoren bestätigt worden.

Zusammenfassung.

1. Bei der Bestrahlung eines Wasserdampf-Xenongemisches mit Röntgenstrahlen wird Wasserstoff proportional der aufgestrahlten Dosis gebildet.

2. Durch volumetrische Messung des Wasserstoffes nach dem Ausfrieren des Reaktionsgemisches bei 20° absolut und durch Messung der absorbierten Strahlendosis nach einem photographischen Verfahren konnte festgestellt werden, daß die Anzahl der durch die Strahlung zersetzten Wassermoleküle etwa gleich der Anzahl der erzeugten Ionenpaare ist.

3. Dieser Befund stellt die röntgenchemische Zersetzung des Wassers dar. Er stimmt quantitativ mit den Beobachtungen von DUANE und SCHEUER, von NÜRNBERGER und von LANNING und LIND über die Zersetzung des flüssigen Wassers durch α-Strahlen überein. Das Xenon in dem mit Röntgenstrahlen bestrahlten Gemisch hat wahrscheinlich nur die Wirkung gehabt, den chemischen Effekt proportional der Erhöhung der Strahlenabsorption zu vergrößern und damit meßbar zu machen.

Die Ausführung der Arbeit wurde ermöglicht durch den Stifterverband der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der einem von uns (HOLZAPFEL) ein Stipendium gewährte, wofür wir zu großem Dank verbunden sind.

Dem Präsidenten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Herrn Prof. Dr. JOHANNES STARK, danken wir ergebenst für die Überlassung von flüssigem Wasserstoff.

Berlin, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Der thermische Zerfall des Äthans bei Zusatz von Fremdgasen.

Von

L. Küchler und **H. Theile**[1]).

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 1. 39.)

Es wird der thermische Zerfall von Äthan unter weitgehender Variation der Versuchsbedingungen sowie unter Zusatz von Fremdgasen hauptsächlich im Gebiet des Druckabfalls der monomolekularen Geschwindigkeitskonstanten untersucht. Das Äthan zerfällt zum Teil über Radikalketten und zum Teil kettenfrei. Die Aktivierungsenergie des Gesamtzerfalles wurde zu **76400** cal bestimmt, die des kettenfreien Zerfalles zu **77000** cal. Für den Radikalzerfall wird ein Schema diskutiert, das für den Zerfall des C_2H_6 in $2\,CH_3$ einen Zweierstoß annimmt.

Der homogene thermische Zerfall des Äthans wurde von H. Sachsse[2]) eingehend untersucht. Nach seinen Arbeiten sollte das Äthan nicht, wie von Rice und Herzfeld[3]) angegeben, über Radikalketten zerfallen, sondern in einem Schritt (d. h. aus einem Molekül Äthan bilden sich unmittelbar die fertigen Reaktionsprodukte Äthylen und Wasserstoff). Daher schien diese Reaktion ein geeignetes Beispiel zur Überprüfung der auf der Lindemannschen Hypothese beruhenden Theorien[4]) für den Druckabfall der Konstanten monomolekularer Reaktionen zu sein. Durch Auswertung des Druckabfalles mit einer einfachen statistischen Formel kam Sachsse zu einem kleinen Wert für die Stoßausbeute des Energieaustausches zwischen zwei Äthanmolekülen ($\alpha \approx 10^{-2 \cdot 5}$). Eine solche Stoßausbeute stand in Analogie zu den Schalldispersionsmessungen, aber im Gegensatz zu reaktionskinetischen Ergebnissen[5]). Versuche über den Äthanzerfall in Gegenwart von Fremdgasen erschienen nun interessant, um festzustellen, ob sich weitere Analogien zu den Schalldispersionsmessungen zeigen würden.

Unsere ersten Versuche sowie Arbeiten[6]), die während der Ausführung unserer Messungen erschienen, machten es zum mindesten

---

[1]) D 7. [2]) H. Sachsse, Z. physik. Chem. (B) **31** (1935) 79; **31** (1935) 87. [3]) F. O. Rice und K. H. Herzfeld, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 284. [4]) Siehe dazu F. Patat, Z. Elektrochem. **42** (1936) 85. [5]) Siehe dazu F. Patat und E. Bartholomé, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 396. [6]) L. A. K. Staveley, Proc. Roy. Soc. London (A) **162** (1937) 557, sowie J. E. Hobbs und C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London **167** (1938) 439.

sehr zweifelhaft, ob es sich beim Äthan wirklich um einen kettenfreien Zerfall handelt. Dadurch wurde zunächst der Schwerpunkt unserer Untersuchungen von der oben gegebenen Problemstellung auf eine nochmalige Diskussion des Zerfallsmechanismus verlagert, die im folgenden unseren eigentlichen Untersuchungen vorangestellt ist; denn eine eingehende Auswertung und Diskussion der Fremdgasversuche ist nur im Hinblick auf einen bestimmten Zerfallsmechanismus möglich.

I. Der Mechanismus des Äthanzerfalles.

Zunächst gilt es die Frage zu entscheiden, ob überhaupt beim Äthanzerfall Radikalketten eine nennenswerte Rolle spielen. Über diese Frage werden in der Literatur der letzten Zeit ganz entgegengesetzte Meinungen vertreten; während STORCH und KASSEL[1]) sowie STEACIE[2]) ebenso wie SACHSSE einen kettenmäßigen Zerfall ablehnen, schließen STAVELEY sowie HOBBS und HINSHELWOOD (a. a. O.) aus der Hemmung des Äthanzerfalles durch *NO*, daß das Äthan zum überwiegenden Teil über Ketten zerfällt.

Die Geschwindigkeit des homogenen Äthanzerfalles wird: 1. durch Zusatz weniger Prozente *NO* herabgesetzt (siehe S. 375), 2. bei Drucken unter 200 mm *Hg* durch Material und Ausmaße des Reaktionsgefäßes beträchtlich beeinflußt (siehe S. 369).

Sowohl die Reaktionshemmung durch kleine Zusätze wie auch der Wandeinfluß bei kleinen Drucken sind typische Kennzeichen einer Kettenreaktion. Beide Tatsachen sind beim Äthanzerfall unseres Erachtens ohne die Annahme eines Kettenzerfalles nicht zu deuten.

Der prozentuale Anteil des Kettenzerfalles läßt sich aus der Hemmung durch *NO* abschätzen. Bei hohen Drucken beträgt die Geschwindigkeit des maximal gehemmten Zerfalles etwa $^1/_4$ der Geschwindigkeit des normalen Zerfalles[3]); ein ungefähr gleichgroßer Bruchteil wird demnach kettenfrei zerfallen, während $^3/_4$ der Reaktion über Radikalketten verlaufen. Wichtig ist hierbei die Feststellung, daß beide Mechanismen in größenordnungsmäßig gleichem Ausmaße am Gesamtzerfall beteiligt sind. Aus der Gleichheit der Temperaturkoeffizienten bzw. der Aktivierungsenergien für den gehemmten und für den ungehemmten Zerfall (siehe

[1]) H. H. STORCH und L. S. KASSEL, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1240.
[2]) E. W. R. STEACIE, Chem. Rev. **22** (1938) 311. [3]) STAVELEY, a. a. O., sowie S. 375.

S. 377) folgt, daß eine nennenswerte Verschiebung des Anteiles beider Zerfallsmöglichkeiten am Gesamtzerfall mit der Temperatur, z. B. so, daß bei sehr hohen Temperaturen der Zerfall fast ausschließlich über Ketten, bei tiefen dagegen kettenfrei verläuft, nicht eintritt[1]).

Größere Schwierigkeiten ergeben sich bei der Aufstellung eines speziellen Reaktionsschemas, das den Versuchsergebnissen quantitativ gerecht wird. Das ursprünglich von RICE und HERZFELD aufgestellte Kettenschema steht mit der experimentell bestimmten ersten Ordnung und mit den Reaktionsprodukten in Einklang. Es ist in einfachster Form das folgende:

		E
(1)	$C_2H_6 \rightarrow 2\,CH_3$	80
(2)	$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	20
(3)	$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$	49
(4)	$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$	17
(6)	$H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6$	klein
	$H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H_2$.	

Die Schwierigkeiten, die sich bei diesem Schema ergeben und die Ursache für seine mehrfache Ablehnung waren, bestehen in den Aktivierungsenergien, die für die einzelnen Reaktionsschritte einzusetzen sind. Diese Aktivierungsenergien wurden von RICE und HERZFELD unter „plausiblen Annahmen“ so angegeben, daß die berechnete Aktivierungsenergie des Gesamtzerfalles mit der experimentell bestimmten übereinstimmte. Die kleine von SACHSSE gefundene H-Atomkonzentration verlangt jedoch einen wesentlich kleineren Wert für E_4, wie er auch in der Tat experimentell von STEACIE gefunden wurde (~ 6 kcal)[2]). Dann läßt sich die Aktivierungsenergie des Gesamtkettenzerfalles nur noch richtig wiedergeben, wenn man den von TRENNER, KIYOSCHI, MORIKOWA und TAYLOR[3]) zu 98 kcal bestimmten Wert für die

[1]) Dies hat selbstverständlich nichts damit zu tun, daß die Radikalkonzentration mit der Temperatur trotzdem stark ansteigt und daher Radikale bei höherer Temperatur in größerem Maße nachgewiesen werden können. [2]) E. W. R. STEACIE, J. chem. Physics **4** (1936) 461. Neuerdings glauben allerdings STEACIE und PHILIPPS (Canad. J. Res. **16** (1938) 303) diesen Wert nun wiederum auf 9 kcal erhöhen zu müssen. [3]) TRENNER, KIYOSCHI, MORIKOWA und TAYLOR, J. chem. Physics **5** (1937) 203. Diese hohe Trennungsarbeit ist nicht so unwahrscheinlich wie es zunächst scheinen könnte, da die große Hemmung für die innere Rotation der CH_3-Gruppen (3 kcal) Wechselwirkungskräfte zwischen den H-Atomen der beiden CH_3-Gruppen vermuten läßt. (A. EUCKEN und K. SCHÄFER, Naturwiss. **27** (1938) 122.)

Trennungsarbeit ($= E_1 - E'_1$) des Äthans in Methylradikale verwendet. Für die Aktivierungsenergie des Gesamtzerfalles gilt:

$$E = {}^1/_2(E_1 + E_3 + E_4 - E_6) = {}^1/_2(98 + E'_1 + 49 + 6 - E_6) = 76{\cdot}5 + \frac{E'_1 - E_6}{2}.$$

Der Wert für $E_3 = 49$ kcal ist neuerdings durch theoretische Überlegungen gestützt worden[1]). Die unbekannte Aktivierungsenergie der Rekombination zweier Methylradikale (E'_1) wird kaum sehr verschieden sein von E_6, so daß der berechnete Wert mit dem gefundenen übereinstimmt.

Es ergibt sich nun aber ein anderer schwerwiegender Einwand. Die H-Atomkonzentration ist während des Zerfalles so klein im Vergleich zur C_2H_5-Konzentration, daß als Kettenabbruch die Reaktion

$$(5)\qquad 2\,C_2H_5 \begin{cases} \nearrow C_4H_{10} \\ \searrow C_2H_6 + C_2H_4 \end{cases}$$

viel wahrscheinlicher wird, als die Reaktion (6). Mit Reaktion (5) erhält man aber nicht mehr die erste Ordnung für den Gesamtzerfall. Um die Reaktion (5) auszuschließen, muß k_5 etwa 10^6mal kleiner sein als k_6. Selbst wenn man einen Unterschied von 2 Zehnerpotenzen im sterischen Faktor der beiden Reaktionen annimmt, müßte E_5 noch um rund 16 kcal größer sein als E_6. Man könnte den Grund für die größere Aktivierungsenergie vielleicht in einer gewissen Stabilisierung des Äthylradikals sehen, die beim Zusammentreffen zweier solcher Radikale schwerer wieder aufgehoben wird, als durch den Stoß eines H-Atoms. Ein Energiebetrag von 8 kcal je Radikal für eine solche Stabilisierung erscheint allerdings sehr hoch.

Um mit Reaktion (5) als Kettenabbruch die erste Ordnung für den Gesamtkettenzerfall zu erhalten, nehmen wir an, daß die Startreaktion nicht monomolekular, sondern bimolekular verläuft, d. h. der Zerfall des Äthans in Methylradikale erfolgt unmittelbar nach einem Zusammenstoß. Wir verwenden also das Schema:

$$\begin{aligned} &(1) && C_2H_6 + X \rightarrow 2\,CH_3 + X \\ &(2) && CH_3 + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + CH_4 \\ &(3) && C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H \\ &(4) && H + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H_2 \\ &(5) && 2\,C_2H_5 \begin{cases} \nearrow C_4H_{10} \\ \searrow C_2H_6 + C_2H_4 \end{cases} \end{aligned}$$

[1]) C. E. H. Bawn, Trans. Faraday Soc. (5) **34** (1938) 598.

X bedeutet hierbei einen Stoßpartner, beim Zerfall des reinen Äthans C_2H_6, bei Fremdgaszusatz C_2H_6 oder ein Molekül des Zusatzgases (Z). Dieses Schema liefert in der üblichen Weise für den Äthanzerfall die Formel

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_3\sqrt{\frac{2k_1}{k_5}}[C_2H_6][X] \tag{1}$$

und für reines Äthan[1] ($X = C_2H_6$)

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_3\sqrt{\frac{2k_1}{k_5}}[C_2H_6] = k[C_2H_6]; \tag{1a}$$

die Kettenstartreaktion ist zwar bimolekular, aber die (wirkliche) Kettenlänge dem Äthandruck verkehrt proportional:

$$l = \frac{k_3}{[C_2H_6]}\sqrt{\frac{2}{k_1k_5}} \tag{2}$$

so daß sich für den Gesamtzerfall in der Tat die erste Ordnung ergibt. Die Aktivierungsenergie des Gesamtkettenzerfalles läßt sich innerhalb der Genauigkeit, mit der die Teilaktivierungsenergien E_1, E_3 und E_5 abgeschätzt werden können, in Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert bringen. Eine Dissoziation des Äthans durch Stoß wird übrigens zwingend gefordert, wenn man die in der Literatur häufig verfochtene und sehr wahrscheinliche Annahme vertritt, daß Methylradikale nur im Dreierstoß rekombinieren (Prinzip der mikroskopischen Reversibilität)[2].

Für den Gesamtzerfall ergibt sich somit das folgende Bild: Wird ein Äthanmolekül durch Stoß aktiviert, so zerfällt es in den weitaus meisten Fällen nach einer bestimmten Lebensdauer („adiabatisch") in $C_2H_4 + H_2$, also normaler monomolekularer kettenfreier Zerfall. Nur ein verschwindender Bruchteil aller Stöße, solche die energetisch oder sterisch irgendwie ausgezeichnet sind, bewirkt einen augenblicklichen Zerfall des Äthans, der dann aber nicht $C_2H_4 + H_2$, sondern $2\,CH_3$ liefert. Diese Methylradikale leiten nun nach dem angegebenen Schema Radikalketten ein; infolge der großen Kettenlänge ($l \approx 10^5$), wird der Anteil der über Ketten zerfallenden

[1] Wir beschränken uns vorläufig ausschließlich auf den Beginn der Reaktion. Die Ergebnisse der Versuche bei größerer Reaktionstiefe, bei Äthylenzusatz sowie der Hydrierung von Äthylen, sollen erst in die Diskussion einbezogen werden, wenn der angegebene Mechanismus weiter experimentell gestützt ist. Die Verhältnisse werden dann sehr verwickelt, da man außer Sekundärreaktionen einmal das Vorhandensein des kettenfreien Zerfalls, sowie verschiedene Wirkung z. B. des Äthylens auf Kettenstart und Kettenabbruch mitberücksichtigen muß.

[2] Siehe z. B. I. H. Simons, R. W. McNamee und C. D. Hurd, J. physic. Chem. **36** (1932) 939.

Äthanmoleküle am Gesamtzerfall schließlich sogar noch größer als der der kettenfrei zerfallenden.

Bei NO-Zusatz werden die Methylradikale durch das NO abgefangen, ehe sie nach Reaktion (2) mit Äthan weiterreagieren. Da in den Reaktionsprodukten HCN nachgewiesen werden konnte (siehe S. 378), besteht folgende einfache Möglichkeit für die Wirkungsweise des NO:

$$CH_3 + NO \rightarrow [CH_3NO \rightarrow H_2C{=}NOH \rightarrow]HCN + H_2O.$$

Ein Kettenabbruch durch Reaktion des NO mit C_2H_5 sollte keine nennenswerte Rolle spielen. Denn da die zur Erzielung einer bestimmten Hemmung nötige Menge NO vom Äthandruck abhängt, kann man folgern, daß das Radikal, welches beim gehemmten Zerfall mit NO reagiert, beim ungehemmten Zerfall nicht spontan zerfällt, sondern mit Äthan weiter reagiert[1]. Dies trifft nicht für C_2H_5, wohl aber für CH_3 zu.

Für die Wirkung von indifferenten Fremdgasen müssen verschiedene Einflüsse berücksichtigt werden. Zunächst betrachten wir den Zerfall bei hohen Drucken. Der kettenfreie Zerfall kann hier durch indifferente Fremdgase nicht beeinflußt werden. Der Kettenzerfall liefert mit

$$[X] = [C_2H_6] + \alpha[Z],$$

wobei α die Stoßausbeute des Zusatzgases (Z) bezogen auf Äthan (=1) bedeutet, die Formel

$$-\frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_3\sqrt{\frac{2k_1}{k_5}[C_2H_6]([C_2H_6]+\alpha[Z])}$$

$$= k\sqrt{[C_2H_6]([C_2H_6]+\alpha[Z])} = k'[C_2H_6]. \qquad (1b)$$

Bei konstantem Verhältnis Fremdgas zu Äthan (γ) erhält man somit gleichfalls die erste Ordnung, doch ist die berechnete Konstante k' um so größer, je größer γ ist:

$$k' = k\sqrt{1+\alpha\gamma}. \qquad (3)$$

Indifferente Fremdgase können also auch bei hohen Drucken eine Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten bewirken. Die Tatsache, daß eine solche Erhöhung der Geschwindigkeitskonstanten (k') über den Wert von k_∞ des reinen Äthanzerfalles, für die unsers Erachtens keine andere Erklärung gegeben werden kann, in der Tat gefunden wurde (siehe S. 374), ist eine starke experimentelle Stütze des oben

[1]) Hobbs und Hinshelwood, a. a. O.

angegebenen Schemas. Umgekehrt müßten Fremdgase eine Hemmung der Geschwindigkeit bewirken, wenn der Kettenabbruch im Dreierstoß erfolgen sollte; dies ist auf Grund der Versuchsergebnisse offenbar nicht der Fall.

Im Gebiet des Druckabfalles kommen noch zwei weitere Effekte hinzu. Einmal hat der kettenfreie Zerfall einen Druckabfall im Sinne der LINDEMANNschen Hypothese. Dieser Druckabfall kann durch indifferente Fremdgase in verschieden starkem Maße aufgehoben werden. Der Kettenzerfall wird bei kleinen Drucken dadurch gehemmt, daß der Kettenabbruch in stärkerem Ausmaß an der Gefäßwand erfolgt. Fremdgase, die die Diffusion der Kettenträger zur Wand hemmen, heben damit diesen Druckabfall teilweise auf. Es ist wegen der Überlagerung der verschiedenen Effekte kaum zu erwarten, spezifische Einflüsse verschiedener Fremdgase auf den Druckabfall des Gesamtzerfalles zu finden (siehe S. 374).

II. Versuche.

1. Die Apparatur.

Die Messung der Zerfallsgeschwindigkeit erfolgte durch Beobachtung des Druckanstieges bei der Reaktion. Die Apparatur bestand in üblicher Weise aus einem in einem elektrisch heizbaren Ofen befindlichen Reaktionsgefäß in Verbindung mit einem geeigneten Manometer (siehe unten). Die Versuche wurden zum größten Teil in 3-Liter-Kolben ausgeführt und zu möglichst hohen Temperaturen ausgedehnt. Für einzelne Versuche wurden Gefäße mit einem größeren Verhältnis Oberfläche zu Volumen verwendet; und zwar ein leeres Supremaxgefäß von 300 cm^3 und ein etwa gleich großes, das mit Supremaxglasröhren angefüllt war.

Für die 3-Liter-Reaktionsgefäße stand ein großer Silitstabofen zur Verfügung, der zur Erreichung einer gleichmäßigen Temperatur innen einen dreifachen Kupfermantel enthielt, während die kleinen Reaktionsgefäße in einem Chrom-Nickel-Widerstandsofen erhitzt wurden. Die Temperatur wurde in der Mitte der Reaktionsgefäße mit einem Chromnickel—Konstantan-Thermoelement gemessen und war während eines Versuches auf mindestens $\pm 0{\cdot}3^\circ$ konstant.

Als Manometer diente bei den Versuchen unter 630° C ein HUYGENS-Quecksilbermanometer, dessen schräger Schenkel eine etwa im Verhältnis 1 : 4 geneigte 2 mm Kapillare war. Ein Hängenbleiben des Quecksilbermeniscus wurde durch Überschichten mit etwas konzentrierter Schwefelsäure vermieden. Für Drucke unter 10 mm *Hg* wurde bei Versuchen mit 3-Liter-Kolben ein MACLEODsches Manometer mit einem Volumen von rund 3 cm^3 verwandt. Bei den Versuchen über 630° C wurde mit einem Quarzspiralmanometer gearbeitet, das mit einem Ablesemikroskop auf $^1/_{10}$ mm *Hg* abgelesen werden konnte. Bei dem HUYGENS- und dem Spiralmanometer wurde der Hauptdruck abgepuffert; sie wurden empirisch geeicht.

Die große Reaktionsgeschwindigkeit bei den höchsten angewandten Temperaturen machte eine Halbregistrierung notwendig. Zur Zeitmessung wurde dabei ein Kymograph verwandt. Es wurde stets eine Zeitmarke gegeben, wenn der Zeiger des Quarzspiralmanometers durch einen Teilstrich ging, gleichzeitig wurden konstante Zeitabschnitte (1 Sekunde) mit Hilfe eines Metronoms markiert.

2. Auswertung der Versuche.

Da die erste Druckmessung frühestens etwa 10 Sekunden nach dem Einlassen des Gases erfolgen konnte, wurde der Anfangsdruck graphisch extrapoliert. Der jeweilige Äthandruck ergibt sich als Differenz des Anfangsdruckes und des beobachteten Druckanstieges. Die monomolekulare Konstante wurde durch Auftragen der Logarithmen der jeweiligen Äthandrucke gegen die Zeit aus der Neigung der erhaltenen Geraden bestimmt. Bei größerer Reaktionstiefe ist diese Auswertung nicht mehr zulässig, da einmal die Reaktion nicht mehr ausschließlich nach der einfachen Bruttogleichung $C_2H_6 = C_2H_4 + H_2$ verläuft[1]) und da weiter bei Annäherung an das Gleichgewicht, das bei den tieferen Temperaturen und mittleren Drucken schon bei etwa 25% Zerfall erreicht wird, die Gegenreaktion nicht mehr vernachlässigt werden kann. Deshalb wurde nur der Anfang der Reaktion, bis höchstens 10% zerfallen waren, verfolgt. Für die Versuche mit Wasserstoffzusatz mußten die Gegenreaktion von Anfang an berücksichtigt werden. Die korrekte Gleichung für die Abnahme des Äthans ist

$$\begin{aligned}\frac{d[C_2H_6]}{dt} &= -k[C_2H_6] + k'[H_2][C_2H_4] \\ &= -k[C_2H_6] + k'([H_2]_a + [C_2H_6]_a - [C_2H_6])([C_2H_6]_a - [C_2H_6]),\end{aligned}$$

$[C_2H_6]$, $[H_2]$ und $[C_2H_4]$ sind die jeweiligen Drucke, $[C_2H_6]_a$ und $[H_2]_a$ sind die Anfangsdrucke. Es wurde nun die beim Zerfall gebildete Wasserstoffmenge gegen die von Anfang an vorhandene vernachlässigt, damit erhält man dann den Ausdruck:

$$\log \frac{(K + [H_2]_a)[C_2H_6] - [H_2]_a[C_2H_6]_a}{[C_2H_6]_a K} = \frac{k}{2{\cdot}3\,K}(K + [H_2]_a)t.$$

$[C_2H_6] = [C_2H_6]_a$ vermindert um den beobachteten Druckanstieg. Die Gleichgewichtskonstante K wurde der Literatur[2]) entnommen.

3. Die Gase.

C_2H_6. Das zu den Versuchen verwendete Äthan wurde zum größten Teil durch Hydrieren von Äthylen über Nickel bei 150° bis 180° C hergestellt, ein kleiner Teil durch Elektrolyse einer Lösung von Kaliumacetat. Das Rohäthan wurde von ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch dreimaliges Waschen mit rauchender Schwefelsäure gereinigt und dann mit flüssiger Luft ausgefroren. Vor dem Abfüllen in die Vorratskolben wurde es in einer Fraktionierkolonne bei einem Druck von etwa 2 mm *Hg* destilliert, wobei etwa je $^1/_5$ als Vorlauf und Rückstand verworfen wurde.

NO. Stickoxyd wurde nach der Lungeschen Nitrometermethode dargestellt.

He. Das Helium wurde beim Abfüllen aus der Bombe durch zwei Fallen mit aktiver Kohle, die mit flüssiger Luft gekühlt waren, geleitet.

---

[1]) Storch und L. S. Kassel, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1240.

[2]) E. Teller und B. Topley, J. chem. Soc. London **1935**, 879.

H_2. Reinster Elektrolytwasserstoff wurde auf die gleiche Weise wie Helium behandelt.

Ar, N_2 und *CO*. Stickstoff und Kohlenoxyd wurden aus den Bomben über eine 70 cm lange Schicht auf Rotglut geheizten Kupfers und hierauf durch zwei mit flüssiger Luft gekühlte Fallen geleitet.

CH_4. Bombenmethan wurde in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensiert. Unter Kühlung mit abgepumpter flüssiger Luft wurde es etwa 20 Minuten lang scharf abgepumpt, darauf zweimal von einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle in eine mit abgepumpter flüssiger Luft gekühlten destilliert, wobei jedesmal ein beträchtlicher Vorlauf und Rückstand verworfen wurde.

CO_2. Kohlendioxyd aus einem Kippschen Apparat wurde mit flüssiger Luft kondensiert und längere Zeit scharf abgepumpt. Darauf wurde es mehrmals langsam destilliert, wobei jedesmal nur die mittleren 50 % weiter verwandt wurden.

III. Ergebnisse.

1. Zerfall des reinen Äthans.

Die Versuche von Sachsse (a. a. O.) waren in 3-Liter-Quarzgutkolben ausgeführt worden. In 300-cm³-Supremaxgefäßen ließen sich die Ergebnisse nicht reproduzieren. Wir entschlossen uns daher, zunächst den Einfluß des Versuchsgefäßes näher zu untersuchen und bestimmten die Geschwindigkeit des Zerfalles in Gefäßen aus Quarzgut und verschiedenen Glassorten[1]). Bei Supremaxglas wurde die Größe des Reaktionsgefäßes und durch Packen mit Supremaxröhren das Verhältnis Oberfläche zu Volumen stark geändert.

Um die Versuche vergleichen zu können, wurde die Geschwindigkeitskonstante für hohen Druck, k_∞, in gleicher Weise wie von Sachsse dadurch ermittelt, daß $1/k$ gegen $1/p$ aufgetragen wurde. Die Gerade, die sich den Meßpunkten am besten anpaßt, liefert dann als Ordinatenabschnitt das Reziproke von k_∞. Aus der Neigung der Geraden wurde zur Charakterisierung des Absinkens der Konstanten mit fallendem Druck der Halbwertsdruck $p_{1/2}$ bestimmt, das ist der Druck, bei dem die Konstante auf die Hälfte von k_∞ abgesunken ist. Im folgenden sind zwei Versuchsreihen als Beispiele wiedergegeben, wobei die gemessenen Konstanten denen gegenübergestellt sind, die sich aus den angegebenen k_∞- und $p_{1/2}$-Werten berechnen lassen nach der Gleichung

$$\frac{k_\infty}{k} = 1 + \frac{p_{1/2}}{p}. \tag{4}$$

(Die Konstanten sind angegeben in 10^{-4} sec^{-1} und die Drucke in Millimeter *Hg*.) Diese Beispiele zeigen, daß die Wiedergabe der Versuchs-

[1]) Es kamen selbstverständlich wegen der hohen Temperatur nur wenige harte Gläser in Frage.

ergebnisse durch Angabe von k_∞ und $p_{1/2}$ für jede Versuchsreihe berechtigt ist. Wir wollen jedoch hervorheben, daß wir Gleichung (4) hier lediglich als Rechenverfahren betrachten, ohne ihr einen physikalischen Hintergrund zuzuschreiben.

Supremaxglas.
$V = 300$ cm³. $O/V = 0{\cdot}7$ cm⁻¹.
$T = 875°$ abs.; $k_\infty = 4{\cdot}6$; $p_{1/2} = 6{\cdot}3$.

p	$k_{gem.}$	$k_{ber.}$
133·3	4·4	4·4
93·5	4·3	4·3
65·8	4·2	4·2
45·9	3·7	4·0
31·2	3·9	3·8
15·1	3·1	3·2
11·2	2·7	2·9
7·0	2·8	2·4
5·9	2·0	2·2

Supremaxglas.
$V = 255$ cm³. $O/V = 9{\cdot}2$ cm⁻¹.
$T = 868°$ abs.; $k_\infty = 2{\cdot}7$; $p_{1/2} = 48$.

p	$k_{gem.}$	$k_{ber.}$
230·1	2·4	2·2
164·7	2·3	2·1
116·8	1·9	1·9
82·4	1·6	1·7
57·0	1·4	1·5
40·4	1·2	1·2
26·2	0·98	0·95
17·8	0·71	0·73
10·0	0·48	0·47

Eine Zusammenstellung der Versuche mit verschiedenen Reaktionsgefäßen gibt Tabelle 1.

Tabelle 1.
Zerfall von reinem Äthan in verschiedenen Reaktionsgefäßen.

Gefäß			T (abs.)	$k_\infty \cdot 10^4$ (sec⁻¹)		$p_{1/2}$ (mm Hg)
Material	V (l)	O/V (cm⁻¹)		gem.	ber.	
Quarzgut I	3	0·3	868	7·7	7·3	31
			911	25·6	24·6	29
			911	23·0	24·6	32
Quarzgut II	3	0·3	891	9·5	9·4	28
			890	9·2	9·0	26
			882	6·1	6·0	24
Duranglas[1])	3	0·3	853	1·25	1·4	5
Neutralglas Bock	3	0·3	852	1·2	1·0	8
Supremaxglas	3	0·3	883	6·7	6·9	7
			883	6·4	6·9	7
Supremaxglas	0·3	0·7	869	3·2	3·1	7
			874	4·5	4·1	6
			875	4·6	4·2	6
			880	5·8	5·4	7
			900	16·0	15·3	7
Supremaxglas	0·26	9·2	868	2·7	3·0	48
			869	3·0	3·1	45

[1]) Anmerkung 1 zu Tabelle 1 siehe S. 369.

Um die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen k_∞-Werte miteinander vergleichen zu können, sind in Spalte 6 die aus Formel (5) (S. 371) für die entsprechenden Temperaturen berechneten Geschwindigkeitskonstanten angegeben. Man erkennt, daß die auf gleiche Temperatur bezogenen und auf hohen Druck extrapolierten Geschwindigkeitskonstanten innerhalb der Versuchsfehler gleich sind. Die Streuung ist zum Teil dadurch zu erklären, daß während der Versuche das Thermoelement einige Male erneuert wurde und die Absolutwerte der einzelnen Eichungen bis zu 2° verschieden sein können. Auch die Extrapolation liefert eine kleine Unsicherheit.

Unterschiede zeigen sich dagegen für die verschiedenen Reaktionsgefäße in $p_{1/2}$, d. h. im Druckabfall der Konstanten, wie aus Spalte 7 der Tabelle 1 sowie aus den Fig. 1 und 2 hervorgeht. Während die Zerfallsgeschwindigkeit bei kleinen Drucken im Glaskolben größer ist als im Quarz, nimmt sie bei Vergrößerung der Oberfläche bzw. bei Verkleinerung der Gefäßdimension auch im Glaskolben stark ab. Der Unterschied zwischen Glas und Quarz kann entweder durch eine Katalyse des Zerfalles durch Glas[1]), die erst bei kleinen Drucken neben dem homogenen Zerfall merklich wird und dann den Druckabfall des letzteren teilweise kompensiert, oder durch eine bessere Wirksamkeit der Quarzoberfläche für den Abbruch der Ketten erklärt werden. Die Hemmung in gepackten Supremaxgefäßen läßt sich dann aber nur durch gesteigerten Kettenabbruch an der Wand deuten. Bei hohen Drucken erfolgt der Kettenabbruch

[1]) Ein besonders wirksamer Katalysator scheint das von (STORCH und KASSEL, a. a. O.) verwandte 172-A.I.-Glas (Corning Glass Co.) zu sein, da diese Autoren zwischen 200 und 100 mm Anfangsdruck einen Anstieg der Konstanten um 50% in einem Reaktionsgefäß von 500 cm³ finden. Der Unterschied der Ergebnisse in Glas- und Quarzkolben soll nach diesen Verfassern durch Lösen von Wasserstoff in Quarz zu deuten sein. Es läßt sich leicht abschätzen, daß höchstens $^1/_{100}$ des „vermißten" Wasserstoffes in der 1 cm dicken Wand gelöst werden könnte, selbst wenn man annimmt, daß sich die gesamte Quarzmenge während des Versuches sättigt. Außerdem kann man sich auch leicht überzeugen, daß ein Wasserstoffdruck von wenigen Millimetern in dem Quarzkolben konstant bleibt.

Anmerkung zu Tabelle 1, S. 368.

[1]) Diese Werte sind unsicher, da der Kolben bei der Meßtemperatur bereits etwas erweicht und nach der Versuchsreihe um schätzungsweise 20% des Volumens eingedrückt war. Der scheinbare Druckanstieg durch das Zusammendrücken des Kolbens muß sich bei den Versuchen mit kleinen Drucken stärker auswirken, so daß der Halbwertsdruck als eine untere Grenze anzusehen ist.

in der Gasphase, da praktisch kein Wandeinfluß auf die Geschwindigkeit bei hohen Drucken beobachtet werden konnte.

Die Aktivierungsenergie des Äthanzerfalles war bestimmt von MAREK und MCCLUER[1]) in einem Temperaturintervall von 873° bis

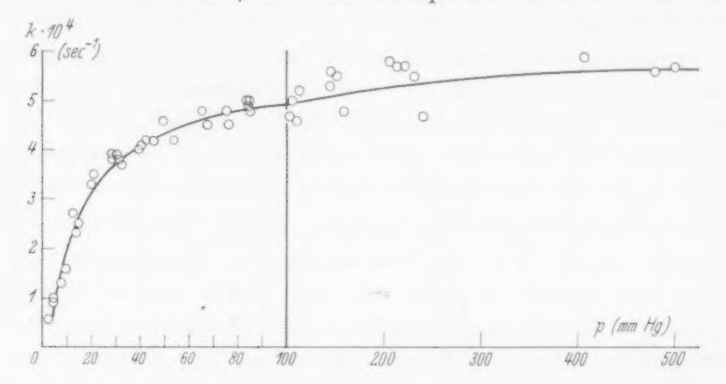


Fig. 1. Druckabhängigkeit der Zerfallskonstanten im Quarzgutkolben (3 l), 883° abs.

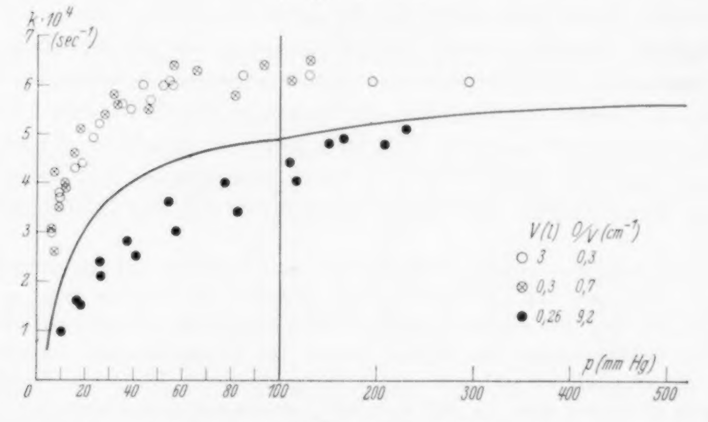


Fig. 2. Vergleich der Druckabhängigkeit der Zerfallskonstanten in den verschiedenen Supremaxgefäßen mit der im 3-Liter-Quarzgutkolben (ausgezogene Kurve) 883° abs.

973° abs. zu 77·7 kcal nach einer Strömungsmethode und von SACHSSE (a. a. O.) zwischen 858° und 910° abs. mit der statischen Methode zu 69·8 kcal. Die beiden Werte weichen stark voneinander ab. Um

---

[1]) L. F. MAREK und W. B. MCCLUER, Ind. Engng. Chem. **23** (1931) 878; **26** (1934) 456.

die Aktivierungsenergie des normalen Zerfalles mit der des NO-gehemmten vergleichen zu können, haben wir sie in einem möglichst großen Temperaturbereich (824° bis 938° abs.) neu bestimmt. Es wurden fünf Versuchsreihen in dem 3-Liter-Quarzgutkolben ausgeführt. Die Werte für k_∞ sind in Tabelle 2 mit denen verglichen, die sich aus der Formel (5) berechnen lassen:

$$\log k_\infty = 15{\cdot}72 - 76400/4{\cdot}573\, T. \qquad (5)$$

Tabelle 2. Die Temperaturabhängigkeit des Äthanzerfalles.

$T°$ (abs.)	$k_\infty = 10^4$ (sec^{-1}) gem.	ber.
938	75	80
934	73	69
887	7·8	7·5
·856	1·5	1·5
838	0·60[1])	0·60
824	0·28	0·28

Der gemessene Wert der Aktivierungswärme von 76·4 kcal liegt nahe bei dem von Marek und McCluer angegebenen Wert.

2. Der Äthanzerfall in Gegenwart von Fremdgasen.

a) Indifferente Fremdgase.

Es wurde bei 882° abs. der Zerfall des Äthans in dem 3-Liter-Quarzgutkolben unter Zusatz folgender Gase untersucht: He, Ar, H_2, N_2, CO, CO_2 und CH_4. Von jedem Zusatzgas wurden zwei Mischungen mit einem Verhältnis Fremdgas zu Äthan (γ) 1 : 1 bzw. 5 : 1 hergestellt und je eine Versuchsreihe mit sinkendem Anfangsdruck durchgemessen. Die folgenden Tabellen geben die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten wieder.

Heliumzusatz. $\gamma = 1{\cdot}39$.

p (mm Hg)	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})
165	5·5
109	5·6
71	5·5
47	5·2
30·6	4·4
20·2	3·9

Argonzusatz. $\gamma = 1{\cdot}09$.

p (mm Hg)	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})
197	5·4
129	5·3
82	5·1
59	4·7
39	4·4
24·9	3·9

[1]) Dieser Wert ist aus den Versuchen von Storch und Kassel (a. a. O.) mit Anfangsdrucken zwischen 200 und 1500 mm Hg gemittelt.

Heliumzusatz.
$\gamma = 4·5$.

p (mm Hg)	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})
51	6·1
33	5·8
21·8	5·2
14·1	4·6

Argonzusatz.
$\gamma = 4·53$.

p (mm Hg)	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})
52	5·6
35	5·4
22·8	5·1
13·9	4·4

Stickstoffzusatz.
$\gamma = 0·91$.

p (mm Hg)	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})
212	6·1
147	6·1
67	5·7
45	5·3
29·6	4·6
20·2	3·5

$\gamma = 5·75$.

p (mm Hg)	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})
43	7·3
29·0	7·0
19·3	6·1

Kohlenoxydzusatz.
$\gamma = 1·33$.

p (mm Hg)	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})
163	5·9
109	5·5
73	5·6
48	5·4
32	4·4
19·6	4·0

$\gamma = 4·26$.

p (mm Hg)	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})
51	7·0
33	6·4
22·4	5·5
14·1	4·8

Kohlendioxydzusatz.
$\gamma = 1·16$.

p (mm Hg)	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})
186	5·9
124	5·9
72	5·7
55	5·2
35	4·7
26·2	4·3

$\gamma = 4·44$.

p (mm Hg)	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})
52	7·4
34	7·3
20·8	6·6
14·0	5·0

Methanzusatz.
$\gamma = 1·01$.

p (mm Hg)	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})
197	5·7
130	5·8
86	5·6
57	5·2
38	4·4
25·1	3·9

$\gamma = 4·26$.

p (mm Hg)	$k \cdot 10^4$ (sec^{-1})
51	6·2
34	6·0
22·9	5·2
14·9	4·2

Wasserstoffzusatz.
$\gamma = 1{\cdot}01$.

p (mm Hg)	$k \cdot 10^4$ ($\sec^{-1}$)
214	7·8
82	6·3
71	6·2
32	5·4
34	5·5

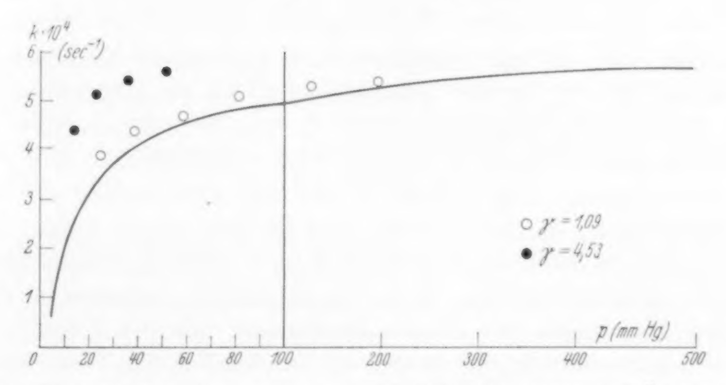


Fig. 3. Wirkung von Argonzusatz auf die Zerfallskonstante des Äthans, verglichen mit dem reinen Äthanzerfall (ausgezogene Kurve) 883° abs., 3-Liter-Quarzgutkolben.

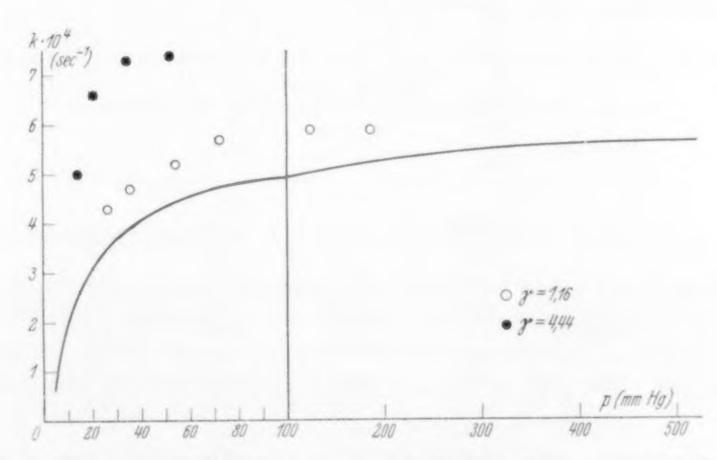


Fig. 4. Wirkung von Kohlendioxydzusatz auf die Zerfallskonstante des Äthans, verglichen mit dem reinen Äthanzerfall (ausgezogene Kurve) 883° abs., 3-Liter-Quarzgutkolben.

Für die Mischungen mit Argon und CO_2 sind die Ergebnisse überdies in Fig. 3 und 4 im Vergleich mit denen des reinen Äthans (Fig. 1) dargestellt.

Zunächst wurde formal in gleicher Weise wie im vorangehenden Abschnitt ein k_∞ ermittelt und die relative Wirksamkeit der Fremdgase entgegen dem Absinken der Geschwindigkeitskonstanten mit fallendem Druck nach dem Ansatz

$$\alpha_1 = \frac{P_{1/2} - p'_{1/2}}{p_f}$$

berechnet. ($P_{1/2}$ ist der Halbwertsdruck des reinen Äthanzerfalles [$= 24$ mm Hg]; $p'_{1/2}$ ist der Äthandruck, p_f der Fremdgasdruck, bei dem die Geschwindigkeitskonstante in dem Fremdgasversuch auf $^1/_2\, k_\infty$ des reinen Äthans [$= 3{\cdot}05 \cdot 10^{-4}$ sec^{-1}] abgesunken ist.)

Das Ergebnis zeigt Tabelle 3. Es fällt dabei einmal auf, daß die Werte für k_∞ durchweg größer sind als beim reinen Äthan. Dies liegt außerhalb der Versuchsfehler und kann nicht als falsche Extrapolation gedeutet werden, denn die tatsächlich gemessenen Konstanten übersteigen bei einigen Mischungen mit $\gamma \approx 5$ bereits bei einem Äthanteildruck von 50 mm Hg beträchtlich den Wert von k_∞ des reinen Äthans (siehe Fig. 4). Der Druckabfall wird durch alle Fremdgase zu kleineren Drucken verschoben, ohne daß sich ein nennenswerter Unterschied in der relativen Wirksamkeit (α_1) der einzelnen Gase ergibt (siehe S. 365).

Tabelle 3. Die Wirksamkeit von Fremdgasen auf den Äthanzerfall bei 882° abs.

Fremdgas	γ	$k_\infty \cdot 10^4$ (sec^{-1})	$p'_{1/2}$	α_1
—	—	6·1	24	1
He	1·39	6·1	10·3	1·0
	4·50	7·2	6·0	0·7
Ar	1·09	5·9	13·5	0·8
	4·53	6·3	5·6	0·7
CH_4	1·01	6·5	13·0	0·8
	4·26	7·6	6·7	0·6
N_2	0·91	6·6	13·4	0·9
	5·75	8·8	4·7	0·7
CO	1·33	6·4	10·7	0·9
	4·26	8·7	6·5	0·6
CO_2	1·16	6·5	11·4	0·9
	4·44	9·2	6·0	0·7
H_2	1·01	7·7	9·2	1·6

Das auf S. 362 entwickelte Schema gibt nun eine Möglichkeit, die Wirksamkeit von Fremdgasen auf die Kettenstartreaktion (1) abzuschätzen. Unter (angenäherter) Berücksichtigung des kettenfreien Zerfalles wurde mit Hilfe der Gleichung (3) (S. 364) aus den für die Versuche mit Fremdgaszusatz (k') und mit reinem Äthan (k) berechneten Geschwindigkeitskonstanten für die höchsten gemessenen Drucke die in Tabelle 4 wiedergegebenen α-Werte berechnet. Im Hinblick auf die Unsicherheit, mit der die Konstanten für den reinen homogenen Kettenzerfall herausgeschält werden können, sind die Werte nur als Annäherung zu betrachten; immerhin kann man, besonders in bezug auf die Reihenfolge der Wirksamkeit, einen charakteristischen Unterschied der einzelnen Gase erkennen, wie man ihn auf Grund der bisherigen reaktionskinetischen Erfahrung ungefähr erwarten sollte (PATAT und BARTHOLOMÉ, a. a. O.).

Tabelle 4.

Wirkung der Fremdgase auf die Primärreaktion des Kettenzerfalles.

Fremdgas	α	
	$\gamma \approx 1$	$\gamma \approx 5$
Ar	—	0·13
He	0·27	0·22
CH_4	0·32	0·25
CO	0·35	0·42
CO_2	0·28	0·50
N_2	0·51	0·35
H_2	0·75	—

b) Hemmungen des Äthanzerfalles durch Stickoxyd.

Die Hemmung des Äthanzerfalles durch NO wurde von STAVELEY (a. a. O.) und neuerdings von HOBBS und HINSHELWOOD (a. a. O.) untersucht. Nach diesen Autoren wird die maximale Hemmung des Zerfalles erreicht durch einen Zusatz von etwa 15% NO. Mit einer solchen Mischung wurden alle unsere Versuche ausgeführt.

Für das Verhältnis der Geschwindigkeit des normalen Zerfalles zu der des maximal gehemmten („mittlere Kettenlänge") finden wir bei hohem Druck etwa vier in befriedigender Überein-

stimmung mit den Messungen von STAVELEY. Wenn wir die mittlere Kettenlänge durch unmittelbaren Vergleich der Konstanten des ungehemmten Zerfalles mit der des gehemmten ermitteln, so erhielten wir qualitativ das gleiche Bild für ihre Druckabhängigkeit wie STAVELEY, ein Maximum bei 20 bis 100 mm Anfangsdruck je nach Gefäßmaterial und -dimension. Wir haben den Druckabfall der gehemmten Reaktion eingehend untersucht in der Hoffnung, den Druckabfall der homogenen kettenfreien Reaktion zu erhalten. Dies ist nun bei Temperaturen um 880° abs. sicher nicht der Fall, denn für eine kettenfreie Reaktion ist die beobachtete Abhängigkeit des Halbwertsdruckes von den Dimensionen und dem Material des Reaktionsgefäßes unverständlich. Man muß daher annehmen, daß die Beobachtung der homogenen kettenfreien Reaktion durch eine heterogene Nebenreaktion des NO gestört wird.

Zum Vergleich der Versuchsreihen unter verschiedenen Bedingungen wurde die Auswertung in der gleichen Weise wie beim reinen Äthan vorgenommen, eine Methode, die hier im Falle einer kettenfreien Reaktion, wenn keine heterogene Störung einträte, auch physikalisch sinnvoll wäre.

Als Beispiel sind zwei Versuchsreihen angegeben. Die Ergebnisse aller NO-Versuche enthält Tabelle 5.

Quarzgut (II).
$V = 3$ l. $O/V = 0{\cdot}3$ cm^{-1}.
15·3% NO. 84·7% C_2H_6.
$T = 952°$ abs.; $k_\infty = 44$; $p_{1/2} = 22$.

p	$k_{\text{gem.}}$	$k_{\text{ber.}}$
203·5	39	40
131·0	38	38
80·5	35	35
61·5	32	32
38·2	29	28
23·7	23	23
14·9	19	18

Supremaxglas.
$V = 255$ cm^3. $O/V = 9{\cdot}2$ cm^{-1}.
14·2% NO. 85·8% C_2H_6.
$T = 871°$ abs.; $k_\infty = 0{\cdot}14$; $p_{1/2} = 45$.

p	$k_{\text{gem.}}$	$k_{\text{ber.}}$
218·2	0·14	0·12
186·0	0·11	0·11
154·3	0·11	0·11
119·6	0·10	0·10
94·7	0·095	0·095
68·8	0·087	0·085
47·0	0·076	0·071
19·4	0·083	0·042

Tabelle 5. Der Zerfall des Äthans bei Gegenwart von NO in verschiedenen Reaktionsgefäßen.

Gefäß			$T°$	$k_{\infty} \cdot 10^4$ (sec^{-1})		$p_{1/2}$
Material	V (l)	O/V (cm^{-1})	(abs.)	gem.	ber.	(mm Hg)
Quarzgut II	3	0·3	960	61	61	20
			952	44	44	22
			938	23	24	23
			878	1·4	1·4	80
Supremaxglas	3	0·3	880	1·5	1·5	26
Supremaxglas	0·3	0·7	874	0·95	1·2	69
			874	1·0	1·2	74
Supremaxglas	0·26	9·2	871	0·14	1·0	45
Quarz[1]	—	—	893	2·4	2·9	200

Aus den Versuchen in den ungepackten Gefäßen wurde die Aktivierungsenergie der gehemmten Reaktion bestimmt. Danach läßt sich der NO-gehemmte Äthanzerfall bei hohen Drucken darstellen durch die Formel

$$\log k_{\infty} = 15{\cdot}33 - 77000/4{\cdot}573\,T, \tag{6}$$

wie ein Vergleich der gefundenen mit den nach dieser Formel berechneten Werten (Spalte 6) zeigt. Die gemessene Aktivierungsenergie von 77 kcal liegt nahe bei dem von STAVELEY angegebenen Wert und ist gleich der des ungehemmten Zerfalls.

Die in Tabelle 5 aufgezeigten Ergebnisse lassen sich mit der Annahme einer heterogenen Nebenreaktion des NO, die unter Druckabnahme verläuft, etwa folgendermaßen deuten: Quarz wirkt besser katalysierend als Glas. Daher ist bei sonst gleichen Bedingungen die Nebenreaktion in Quarz stärker als im Glas, so daß dort ein früherer Druckabfall vorgetäuscht wird. Vergrößerung der Glasoberfläche führt auch zu einer Vergrößerung von $p_{1/2}$. In dem gepackten Gefäß ist die Nebenreaktion so stark, daß man in dem untersuchten Druckgebiet das zur Charakterisierung benutzte Rechenverfahren nicht anwenden kann; so erklären sich die aus dem Rahmen fallenden Werte (k_{∞} um einen Faktor 7 zu klein, $p_{1/2}$ ebenfalls unerwartet klein). Mit steigender Temperatur wird die heterogene Reaktion gegenüber der homogenen zurücktreten, so daß das starke Absinken des vorgetäuschten $p_{1/2}$ mit steigender Temperatur in dem Quarzgutkolben verständlich ist. Wenn man der heterogenen Nebenreaktion Rechnung trägt, so ergibt die Tabelle für das wahre $p_{1/2}$ einen Wert, der offenbar in der Nähe von 20 mm liegt. Wegen dieser

[1]) Dieser Wert ist nach dem von uns benutzten Verfahren aus der einzigen von STAVELEY ausführlich mitgeteilten Versuchsreihe ermittelt worden. Die Abweichungen des k_{∞} von unserem Wert entspricht einer Temperaturdifferenz von 4°.

Unsicherheit schien es uns zwecklos, die Wirkung von inerten Fremdgasen auf den Druckabfall der NO-gehemmten Reaktion eingehend zu untersuchen. Trotzdem haben wir zwei solche Versuche in gleicher Weise wie beim ungehemmten Zerfall mit Argon und Kohlendioxyd bei 960° abs. angestellt. Die Ergebnisse gibt Tabelle 6.

Tabelle 6.
Fremdgaszusatz bei maximal gehemmten Äthanzerfall.

Fremdgas	γ	$k_\infty \cdot 10^3$ (sec^{-1})	$p'_{1/2}$	α_2
—	—	6·1	20	1
Ar	1·06	6·1	14	0·4
CO_2	1·12	6·6	12	0·6

Die in Spalte 5 angeführte relative Wirksamkeit der Fremdgase auf den gehemmten Zerfall ist etwas kleiner als beim ungehemmten (Tabelle 3). Das CO_2 ist etwas stärker wirksam als Argon. Obwohl die höchste benutzte Temperatur bei diesen Versuchen gewählt wurde, um den Einfluß der störenden Nebenreaktion weitgehend auszuschließen, ist es möglich, daß ein charakteristischer Unterschied der beiden Zusatzgase durch eine allgemeine Wirkung auf die Nebenreaktion teilweise überdeckt wird.

In den Reaktionsprodukten des NO-gehemmten Zerfalles haben wir HCN nachgewiesen: Es wurden mehrere Versuche bei 960° abs. ausgeführt, wobei die Produkte, wenn der Druckanstieg etwa 10 bis 15% des Anfangsdruckes erreicht hatte, durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle abgepumpt wurden. Das in der Falle gebliebene Kondensat wurde nach dem Auftauen durch eine etwa 0·1 norm. Kalilauge geleitet. Diese Lösung gab in der üblichen Weise eine schwache, aber eindeutige Berlinerblau-Reaktion.

c) Der Zerfall des Äthans bei Zusatz kleiner Mengen Sauerstoff und Wasserstoff.

Um festzustellen, ob die Reproduzierbarkeit der Versuche durch Spuren Luft oder Feuchtigkeit gestört werden kann, haben wir den Äthanzerfall auch in Gegenwart geringer Mengen Sauerstoff und Wasserdampf untersucht.

Sauerstoff erschien auch aus anderen Gründen interessant. Beim thermischen Zerfall des Acetaldehyds hat LETORT[1]) eine Beschleunigung durch kleine Mengen O_2 gefunden. Unsere Versuche ergaben eine schwache Hemmung. 0·4% O_2 setzen bei 200 mm Äthan die Geschwindigkeitskonstante kaum meßbar, 4% O_2 bei 150 mm Äthan

[1]) M. LETORT, J. chem. Physics 34 (1937) 428.

um etwa 30% herab (Supremaxgefäß $V = 255\ cm^3$; $O/V = 9{\cdot}2\ cm^{-1}$; 870° abs.).

Mit 10% Wasserdampfzusatz wurde eine Versuchsreihe zur Ermittelung des Druckabfalles durchgemessen. Dies geschah im Anschluß an unsere ursprüngliche Problemstellung, da sich Wasserdampf bei Ultraschallmessungen als stark fördernd für den Energieaustausch erwiesen hatte[1]). Der Versuch verlief negativ.

Quarzgut (I). $V = 3$ l. $O/V = 0{\cdot}3\ cm^{-1}$.
$T = 908°$ abs.; 9·6% H_2O; 90·4% C_2H_6.
$k_\infty = 22 \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$; $p_{1/2} = 27$ mm.

Der aus Gleichung (5) für reines Äthan zu erwartende k_∞-Wert ist $21 \cdot 10^{-4}\ sec^{-1}$.

Herrn Prof. Dr. Eucken danken wir für die Förderung unserer Arbeit durch zahlreiche Ratschläge und wertvolle Diskussionen.

1) A. Eucken und R. Becker, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 235.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Über den Dampfdruckunterschied und die Molwärme von Ortho- und Parawasserstoff.

Von
Klaus Schäfer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 1. 39.)

Mit Hilfe der quantenmechanischen Störungstheorie werden die Energieeigenwerte der Rotationszustände des Wasserstoffes im kondensierten Zustande bestimmt. Hierbei ergibt sich von selbst eine verschiedene Störung für Ortho- und Parawasserstoff, was einen Unterschied der Sublimationswärmen beider Modifikationen zur Folge hat. Es läßt sich dann sowohl der Unterschied der Molwärmen als auch der der Dampfdrucke beider Modifikationen des leichten und schweren Wasserstoffes unter Annahme eines bei beiden Isotopen und Modifikationen gleichen die Rotation im Kondensat hemmenden Potentials mit Hilfe der üblichen statistisch-thermodynamischen Formeln berechnen.

Einleitung.

Der bei tiefen Temperaturen stabile p-H_2 besitzt im flüssigen und festen Zustand einen etwas anderen Dampfdruck als der nur zu 25% aus p-H_2 bestehende Normalwasserstoff; z. B. gilt für die Dampfdrucke bei 17·13° K:

$$p\text{-}H_2\colon\ 262{\cdot}0 \text{ mm } Hg;\quad n\text{-}H_2\colon\ 250{\cdot}8 \text{ mm } Hg.$$

Die Dampfdrucke weisen also hier einen Unterschied von über 4% gegeneinander auf. Eine einfache Erklärung hierfür bietet die Annahme verschieden großer Sublimationswärmen für Para- und Orthowasserstoff am absoluten Nullpunkt, da diese direkt in die Dampfdruckformeln eingehen. Der Unterschied der Sublimations- bzw. Verdampfungswärme spricht nun zunächst wieder für verschieden große zwischenmolekulare Kräfte zwischen zwei Ortho- und zwei Paramolekeln.

Dann sollte man aber auch annehmen, daß sich dieser Unterschied der Attraktionskräfte in einem etwas verschiedenen Abweichen des Normal- und Parawasserstoffes vom idealen Gasgesetz anzeigen würde[1]). Eine Bestimmung der zweiten Virialkoeffizienten der verschiedenen Wasserstoffmodifikationen lieferte aber keinen merklichen Unterschied in ihrer Abweichung vom idealen Gas-

[1]) K. Clusius, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 159.

gesetz[1]). Es bleibt darum noch zu untersuchen, ob nicht die bloße Tatsache, daß die p-H_2-Molekeln bei tiefen Temperaturen praktisch alle in dem zur Quantenzahl $l=0$, die o-H_2-Molekeln aber in dem zu $l=1$ gehörigen Zustand rotieren, genügt, um bei sonst gleichen zwischenmolekularen Kräften einen Unterschied der Sublimationswärmen der beiden Modifikationen zu erklären. Dies soll im folgenden geschehen; hierbei werden wir gleichzeitig auf ein Wiederansteigen der Molwärme des o-H_2 hingewiesen werden, die von SIMON und Mitarbeitern[2]) zuerst gefunden wurde.

I. Leichter Wasserstoff.

a) Die Rotationsenergie im kondensierten Zustand.

Auch im kondensierten Zustande werden die Orthomolekeln des Wasserstoffes noch bestrebt sein, in dem der Rotationsquantenzahl $l=1$ zukommenden Zustande zu rotieren. Die zugehörige Rotationsenergie wird jedoch nicht die gleiche sein wie die einer sich frei im Gasraum bewegenden Orthomolekel, da im kondensierten Zustande die Rotation einer einzelnen Molekel durch ein inneres Kraftfeld gehemmt wird. Die Energieeigenwerte der Rotation der Ortho- und Paramolekeln sind also im kondensierten Zustande gegenüber denen im Gasraum verschoben. Wenn nun der zu $l=0$ gehörige tiefste Eigenwert der p-H_2-Molekeln durch dasselbe innere hemmende Kraftfeld um einen anderen Betrag gestört wird als der zu $l=1$ gehörige tiefste Eigenwert der o-H_2-Molekeln, so gibt allein dieser Umstand Anlaß zu einer verschiedenen Sublimationswärme der beiden Modifikationen am absoluten Nullpunkt. Denn, um den Kristall zu verdampfen, muß einmal das Gitter zerstört werden, wozu bei gleichen Kräften für beide Modifikationen ein bestimmter Energieaufwand U pro Mol benötigt wird, zudem müssen aber die o-H_2-Molekeln im Gasraum die Rotationsenergie $2\,h^2/8\,\pi^2 I$ besitzen, die p-H_2-Molekeln aber die Rotationsenergie Null. Wegen der verschiedenen Störung, die die entsprechenden Rotationszustände im festen Körper hiergegen erlitten haben, müssen den Molekeln deshalb noch Energiebeträge $\Delta E_{\text{Rot}}^{(o)}$ bzw. $\Delta E_{\text{Rot}}^{(p)}$ der Rotation pro Mol zugeführt werden. Die Sublimationswärme der beiden Modifikationen ergibt sich dann zu:

$$L^{(p)} = U + \Delta E_{\text{Rot}}^{(p)}; \quad L^{(o)} = U + \Delta E_{\text{Rot}}^{(o)}. \tag{1}$$

[1]) K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 85. [2]) M. RUHEMANN, K. MENDELSSOHN und F. SIMON, Z. physik. Chem. (B) **15** (1932) 121.

Unsere nächste Aufgabe besteht demnach in der Bestimmung der Störung ΔE_{Rot} der Eigenwerte der Molekülrotationen durch das innere Kristallfeld. Für dieses benötigen wir wiederum zunächst einen plausiblen Ansatz.

Da es bei den die Rotation der Molekeln hemmenden inneren Kräften nur auf solche ankommt, die bei der Verdrehung einer Molekel im Kristall an dieser auftreten und die Verdrehung am besten durch die Polarwinkel ϑ und φ beschrieben wird, so ist es zweckmäßig, das Hemmungspotential als Superposition von normierten Kugelfunktionen $Y_l^{(m)}$ darzustellen:

$$E_p(\vartheta, \varphi) = A_0 Y_0(\vartheta, \varphi) + A_1^{(o)} Y_1^{(o)}(\vartheta, \varphi) + \cdots. \qquad (2)$$

Wegen der Symmetrieeigenschaften der Kristallstruktur des festen Wasserstoffes und der Wasserstoffmolekel selbst scheiden aber eine Reihe von Kugelfunktionen in der Reihe (2) aus. Die Gleichheit der beiden die Molekel bildenden Wasserstoffatome verlangt nämlich, daß bei Richtungsumkehr die Potentialfunktion E_p ihren Wert beibehält; diese Eigenschaft besitzen aber nur die Kugelfunktionen mit geradem Index l, so daß also in (2) nur diese berücksichtigt zu werden brauchen. Zudem besitzt der feste Wasserstoff die Kristallstruktur einer hexagonal dichtesten Kugelpackung mit der Koordinationszahl 12, also einem Achsenverhältnis $c/a = 1{\cdot}63$; da diese gegenüber gewissen Drehungen um 120° invariant ist, muß der Index m durch 3 teilbar sein. Weiterhin besitzt diese Kugelpackung senkrecht zu der Drehachse der eben erwähnten Drehungen eine Spiegelebene, so daß $E_p(\vartheta, \varphi) = E_p[(180 - \vartheta), \varphi]$ gelten muß, was verlangt, daß m auch durch 2 teilbar sein muß. Weitere Einschränkungen kann man bezüglich der in Gleichung (2) auftretenden Funktionen allein auf Grund der Symmetrieeigenschaften ohne spezielle Kenntnis der Krafteinwirkung einer Molekel auf die andere nicht machen. Es muß also l durch 2 und m durch 6 teilbar sein. Die Kugelfunktion mit den kleinsten Indices, die diese Bedingungen erfüllt und auch wirklich mit ϑ und φ variiert, ist wegen $l \geqq m$ die Funktion $Y_6^{(6)}(\vartheta, \varphi)$. Daneben kann natürlich auch z. B. $Y_4^{(o)}$, da Null als durch 6 teilbar anzusehen ist, in obiger Reihe vorkommen. Wir behandeln zunächst einmal solche inneren Hemmungspotentiale, die nur Kugelfunktionen mit Indices $l \geqq 4$ enthalten, z. B.

$$E_p(\vartheta, \varphi) = A \cdot Y_4^{(o)}(\vartheta, \varphi). \qquad (3)$$

Es interessiert uns jetzt nur die Störung der zu den Quantenzahlen $l = 0$ und $l = 1$ gehörigen Rotationszustände des Wasserstoffes.

Die Störungsrechnung schließen wir für spätere Zwecke am bequemsten an die reduzierte SCHRÖDINGER-Gleichung

$$\Delta\psi + (E - E_p)\,\psi = 0 \tag{4}$$

an. Die erste Näherung ergibt sich aus den Beziehungen

$$\Delta_1 E_l^{(m)} = \int Y_l^{(m)*} A\, Y_4^{(o)} Y_l^{(m)} d\omega \tag{5}$$

und verschwindet wegen

$$Y_l \cdot Y_k = \sum_{l-k}^{l+k} Y_\nu \tag{6}$$

und der Orthogonalität der Kugelfunktionen. Aus den Formeln für die zweite Näherung

$$\Delta_2 E_l^{(m)} = \sum_{j \neq l} \frac{\left|\int \psi_j^* E_p Y_l^{(m)} d\omega\right|^2}{E_l - E_j} \tag{7}$$

ergibt sich:

$$\Delta E_0 = -\frac{A^2}{4\pi \cdot 4 \cdot 5} = -0{\cdot}00398\, A^2 \tag{8}$$

und

$$\Delta E_1^0 = -\frac{A^2 \cdot 3}{4\pi}\left(\frac{\frac{25}{99}}{28} + \frac{\frac{16}{63}}{10}\right) = -0{\cdot}00822\, A^2 \tag{9}$$

sowie

$$\Delta E_1^{+1} = \Delta E_1^{-1} = -\frac{A^2 \cdot 3}{16\pi}\left(\frac{\frac{30}{99}}{28} + \frac{\frac{12}{63}}{10}\right) = -0{\cdot}00178\, A^2. \tag{10}$$

Die Gleichungen (8) bis (10) zeigen, daß eine gewisse Aufspaltung der zu $l = 1$ gehörigen im ungestörten Falle entarteten Niveaus auftritt, daß diese aber ebenso wie der Unterschied der Störung der zu $l = 1$ und $l = 0$ gehörigen Eigenwerte nur bei relativ großem Störpotential merklich ins Gewicht fallen. Für unseren späteren Zweck der Erklärung des Dampfdruckunterschiedes von Ortho- und Parawasserstoff benötigte man z. B. Störpotentiale von etwa 1000 cal Muldentiefe. Da die Sublimationswärme des Wasserstoffes schon erheblich kleiner ist, scheiden derart große Störpotentiale für die bei der Verdrehung einer Molekel im Kristall auftretenden Kräfte sicher aus. Wenn wir andere Ansätze für E_p mit Kugelfunktionen $Y_l (l \geq 4)$ oder Superpositionen solcher verwenden, werden die Störungen der obigen Energieniveaus sogar noch kleiner. Man kann darum in der Reihe (2) zum Zwecke der Berechnung der Energiestörungen alle Kugelfunktionen mit einem Index ≥ 4 einfach weglassen. Es bleiben demnach nur noch Störpotentiale der Form

$$E_p(\vartheta, \varphi) = B \cdot (Y_2^{(o)} + \alpha Y_0) \tag{11}$$

zu diskutieren. Mit diesem Ansatz erhalten wir jetzt, selbst bei kleinem Störpotential, eine im Verhältnis zu der früheren größere Störung der zu den Rotationsquantenzahlen $l = 0$ und $l = 1$ gehörigen

Niveaus, da die Störung erster Näherung jetzt nicht verschwindet. Die Wahl des Faktors a ist, da Y_0 eine Konstante darstellt, übrigens gleichgültig, denn man könnte das richtungsunabhängige Glied $B \cdot a \cdot Y_0$ mit in die Größe U von Gleichung (1) hineinziehen, die uns hier allein interessierende relative Lage der Energieniveaus wird darum durch a nicht beeinflußt.

Das Störpotential (11) kennzeichnet eine dem inneren Kraftfeld zukommende Vorzugsrichtung derart, daß sich die Molekeln bei tiefen Temperaturen im Kristall in mehr oder weniger großen Bezirken gleichmäßig orientieren und daß eine gewisse Energie notwendig ist, um eine einzelne Molekel dieses Bezirkes gegen die Vorzugsrichtung zu verdrehen.

Wir berechnen darum jetzt einmal die Eigenwertstörung mit dem Störpotential:

$$E_p(\vartheta, \varphi) = B \cdot \left(Y_2^{(0)} + \sqrt{\frac{5}{4}}\, Y_0 \right). \tag{12}$$

Die Konstante $\sqrt{\frac{5}{4}}\, Y_0$ ist hier nur aus Symmetriegründen so gewählt, daß das Störpotential bei Verdrehung um 90° gegen die Vorzugsrichtung gerade verschwindet. Beim Einsetzen von (12) in (5) und (7) erhält man:

$$\Delta E_0 = B \cdot \sqrt{\frac{5}{16\pi}} - B^2 \cdot \frac{1}{4\pi \cdot 6} = 0{\cdot}315_5 \cdot B - 0{\cdot}01327 \cdot B^2.$$

$$\Delta E_1^0 = B \cdot \sqrt{\frac{1}{5\pi}} + B \cdot \sqrt{\frac{5}{16\pi}} - B^2 \cdot \frac{3 \cdot 9}{10 \cdot 4 \cdot 35 \cdot \pi}$$
$$= 0{\cdot}252_5 B + 0{\cdot}315_5 B - 0{\cdot}00615 B^2.$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_1^{+1} = \Delta E_1^{-1} &= -B \cdot \sqrt{\frac{1}{20\pi}} + B \sqrt{\frac{5}{16\pi}} - B^2 \cdot \frac{3}{8\pi} \cdot \frac{3 \cdot 4}{5 \cdot 7 \cdot 10} \\ &= -0{\cdot}1262 B + 0{\cdot}315_5 B - 0{\cdot}00410 B^2. \end{aligned} \right\} \tag{13}$$

Jetzt erhält man schon bei kleinem Störpotential eine merkliche Verschiebung der Energieeigenwerte. Die drei entarteten zu $l = 1$ gehörigen Eigenwerte spalten so weit auf, als nur noch die zu $m = +1$ und $m = -1$ gehörenden Eigenwerte entartet sind. Wenn B nicht zu groß wird, so kann man die quadratischen Glieder in (13) vernachlässigen.

Die in der Klammer von Gleichung (12) enthaltene Funktion nimmt nur positive Werte an, da nun die Einstellung einer Molekel in die Vorzugsrichtung mit Energieabgabe erfolgt, so muß das Störpotential negativ werden, d. h. B muß negativ sein. Dies gibt nun

gleich die energetische Reihenfolge der zu $l=1$ gehörigen Terme (13) an. E_1^0 ist demnach der tiefste[1]).

b) Molwärme.

Die o-H_2-Molekeln befinden sich bei tiefen Temperaturen auch in der kondensierten Phase praktisch alle in den zu $l=1$ gehörigen Rotationszuständen. Bei nicht zu starker Abkühlung werden die drei Orthoniveaus noch gleichmäßig besetzt sein; kühlt man aber noch weiter ab, so werden schließlich die Molekeln alle in den tiefsten zu $m=0$ gehörenden Quantenzustand übergehen, wobei nach außen eine gewisse Wärme abgegeben wird. Die Molwärme des o-H_2 muß demnach bei sehr tiefen Temperaturen oberhalb der des p-H_2 liegen, denn der p-H_2 befindet sich dann schon in dem zu $l=0$ gehörigen Zustand, der nicht weiter aufgespalten ist.

Dieser Unterschied der Molwärmen des o-H_2 und p-H_2 ist, wie bereits erwähnt, zuerst von SIMON und Mitarbeitern experimentell gefunden worden[2]).

Bezeichnet ε den Energieunterschied

$$E_1^1 - E_1^0 \approx -B \cdot 0{\cdot}378_7 \cdot \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

(der Faktor $h^2/8\,\pi^2 I$ kommt hier durch die Umrechnung von der reduzierten SCHRÖDINGER-Gleichung auf die gewöhnliche zustande), so läßt sich der Unterschied der Molwärmen von o-H_2 und p-H_2 aus der Zustandssumme

$$Z = (1 + 2\,e^{-\varepsilon/kT}) \tag{14}$$

in der üblichen Weise zu

$$C_v^{(o)} - C_v^{(p)} = R \cdot \left(\frac{1}{T}\right)^2 \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial (1/T)^2} = 2\,R\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right)^2 e^{-\varepsilon/kT}/(1 + 2\,e^{-\varepsilon/kT})^2 \tag{15}$$

berechnen. Mißt man jedoch nur die Molwärme des normalen Wasserstoffes, der nur zu $^3/_4$ aus o-H_2 besteht, so erhält man dann natürlich für $C_v^{(\mathrm{norm.})} - C_v^{(p)}$ nur $^3/_4$ des in (15) angegebenen Betrages. Aus den experimentell bestimmten Werten von $C_p^{(n)} - C_p^{(p)}$, die mit $(C_v^{(n)} - C_v^{(p)})$ gleichgesetzt werden dürfen, läßt sich nun die Größe ε leicht bestimmen. Die nachstehende Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der gemessenen mit den nach Gleichung (15), unter Benutzung der Werte $\varepsilon/k = 5{\cdot}6$ und $5{\cdot}8$ berechneten Werten von $C_p^{(n)} - C_p^{(p)}$.

[1]) Ein positives B ist auch mit den später angegebenen experimentellen Daten betreffs der Molwärme unvereinbar. [2]) Siehe S. 381. Der Effekt wurde von SIMON auch in ähnlicher Weise wie hier durch die Aufspaltung der Rotationsniveaus gedeutet.

Tabelle 1. Die Aufspaltung der Rotationsniveaus und die Differenz der Molwärmen der H_2-Modifikationen.

$\frac{\varepsilon}{kT}$	$(C_p^{(n)} - C_p^{(p)})_{\text{ber.}}$ cal	$T_{(\varepsilon/k=5\cdot6)}$ Grad	$(C_p^{(n)} - C_p^{(p)})_{\text{beob.}}$ cal	$T_{(\varepsilon/k=5\cdot8)}$ Grad	$(C_p^{(n)} - C_p^{(p)})_{\text{beob.}}$ cal
0·6	0·13	9·3	0·12	9·7	0·11
0·7	0·18	8·0	0·20	8·3	0·18
0·8	0·24	7·0	0·26	7·5	0·24
0·9	0·30	6·2	0·30	6·4	0·29
1·0	0·36	5·6	0·35	5·8	0·33
1·1	0·43	5·1	0·39	5·3	0·37

Da (15) nur von ε/kT abhängt, so sind die berechneten Werte von $C_p^{(n)} - C_p^{(p)}$ (Spalte 2) für beide Werte von ε/k die gleichen, nur die entsprechenden Temperaturen sind verschieden. Man sieht, daß die Übereinstimmung in beiden Fällen noch befriedigend ist. Zwischen 6° und 9° ist die Übereinstimmung mit den mit $\varepsilon/k = 5\cdot8$ berechneten Werten ein wenig besser, am Rande des Temperaturgebietes jedoch die mit den mit $\varepsilon/k = 5\cdot6$ berechneten. Die Abweichung bei den tiefsten Temperaturen ist in beiden Fällen etwas größer als im übrigen Temperaturgebiet, was jedoch nicht weiter verwunderlich ist, da bei den tiefen Temperaturen die Meßpunkte stark streuen, und bei den höchsten Temperaturen der Unterschied schon sehr klein wird.

Aus Tabelle 1 können wir jedenfalls entnehmen, daß die Größe ε/k wahrscheinlich nicht wesentlich aus dem Intervall zwischen 5·6 und 5·8 herausfallen kann. ε wird demnach, auf ein Mol umgerechnet, etwa 11·1 bis 11·5 cal betragen. Da die Energieeinheit $h^2/8\,\pi^2 I$ der Rotation der Wasserstoffmolekeln auf das Mol bezogen 170·6 cal beträgt, ist für ε in dem Maßstab der reduzierten SCHRÖDINGER-Gleichung der Wert $\sim 11\cdot3/170\cdot6 = 0\cdot06625$ einzusetzen. Aus (13) erhält man dann für die dortige Größe B die Beziehung:

$$-0\cdot378_7\,B + 0\cdot00205\,B^2 = 0\cdot06625$$

$$B = -0\cdot17_5. \qquad (16)$$

Die Schwankung der in der Klammer von Gleichung (12) stehenden Funktion beträgt 0·95 Einheiten; nach Multiplikation und Umrechnung auf ein Mol ergibt sich für die Schwankung des Potentials E_p zwischen seinem größten und kleinsten Wert ein Betrag von 28·2 cal. Da nach CLUSIUS und BARTHOLOMÉ[1]) die die zwischenmolekularen Kräfte im festen Wasserstoff beschreibende Potentialmulde eine Tiefe

[1]) K. CLUSIUS und E. BARTHOLOMÉ, Z. physik. Chem. (B) **30** (1936) 237.

von etwa 500 cal besitzt, würden 5 bis 6% dieser Molekularkräfte auf die zur Einstellung in eine Vorzugsrichtung erforderliche Energie entfallen. Für Orientierungseffekte scheint dies ein durchaus annehmbarer Anteil zu sein[1]).

Der Unterschied von ΔE_1^0 und ΔE_0 beträgt nach (13):

$$0{\cdot}252_5 \cdot B + 0{\cdot}00712\, B^2.$$

Wenn man für B den oben gefundenen Wert einsetzt, so erhält man bei Umrechnung auf ein Mol hierfür einen Betrag von 7·5 cal. Nach (1) bedeutet dies, daß die Sublimationswärme des Orthowasserstoffes am absoluten Nullpunkt um eben diese 7·5 cal größer als die des Parawasserstoffes ist.

c) Der Dampfdruckunterschied.

Bei der Berechnung des Dampfdruckes der beiden Wasserstoffmodifikationen ist zu beachten, daß die Dampfdruckkonstanten beider Modifikationen nicht miteinander übereinstimmen; man sieht dies leicht ein, wenn man die Entropie des Dampfes statistisch berechnet. Hierzu benötigt man nur die Zustandssumme:

$$Z^{(o)} = \sum e^{-E^{(o)}/kT}, \qquad Z^{(p)} = \sum e^{-E^{(p)}/kT}. \tag{17}$$

Da wir uns jetzt nur für Temperaturen unterhalb $T_k = 33°$ interessieren, so genügt es, neben der Translationsenergie nur die Rotationsenergie des jeweils niedrigsten Rotationsquantes zu berücksichtigen, die höheren liefern praktisch dann keinen Beitrag mehr zur Zustandssumme. Diese kann daher als Produkt geschrieben werden.

$$Z = \sum e^{-E_{\mathrm{trans}}/kT} \cdot \sum e^{-E_{\mathrm{rot}}/kT}. \tag{18}$$

Die erste Summe ist bei beiden Modifikationen die gleiche. Für die zweite Summe erhalten wir im Falle des o-H_2 für unser Temperaturgebiet

$$Z_{\mathrm{rot}}^{(o)} = 9 \cdot e^{-2h^2/8\pi^2 IkT}. \tag{19}$$

Da der zu $l = 1$ gehörige Rotationszustand bereits dreifach $(2\,l+1)$ entartet ist, wozu wegen des Kernspins noch eine weitere dreifache Entartung tritt (es gibt ja immer drei Ortho- und einen Paraspin-

[1]) Auf den Schmelzprozeß, der gleichfalls ein Orientierungseffekt bzw. ein Ordnungseffekt ist, entfallen bekanntlich etwa 10% der Energie des Potentials. Die Schmelzwärme des H_2 beträgt übrigens ebenfalls 28 cal, die des D_2 liegt höher (47 cal). Dieser Unterschied beruht wohl in erster Linie auf der Verschiedenheit der Nullpunktsenergien von H_2 und D_2.

zustand), ist der Grundzustand der Rotation insgesamt neunfach entartet. Im Falle des p-H_2 kommt:

$$Z_{\text{rot}}^{(p)} = 1.$$

Die Entropie ergibt sich jetzt aus der Relation:

$$S = R\left(\ln Z + T\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right). \tag{20}$$

$$S^{(o)} = S_{\text{trans}} + R \ln 9,$$
$$S^{(p)} = S_{\text{trans}}. \tag{21}$$

S_{trans} besitzt den für einatomige Gase gültigen Wert:

$$S_{\text{trans}} = \frac{5}{2} R \ln T - R \ln p - 2{\cdot}30 + \frac{3}{2} R \ln M. \tag{22}$$

Die Entropie des Gases bei der Temperatur T und dem zugehörigen Sättigungsdruck p_s erhalten wir auch, indem wir die Entropie des Kondensats bei der Temperatur T um die Verdampfungsentropie L_T/T vermehren:

$$S = \int_0^T \frac{C_p\,(\text{kond.})}{T}\,dT + R \ln g + \frac{L_T}{T}. \tag{23}$$

oder unter Verwendung des KIRCHHOFFschen Satzes und der Verdampfungswärme L_0 am absoluten Nullpunkt

$$S = \int_0^T \frac{C_p\,(\text{kond.})}{T}\,dT + R \ln g + \frac{L_0}{T} + \frac{1}{T}\int_0^T \left(\frac{5}{2} R - C_p\,(\text{kond.})\right) dT. \tag{23a}$$

Hier bedeutet g den Entartungsgrad des tiefsten Energieniveaus im Kondensat. $R \ln g$ ist die Entropie des Kondensats am absoluten Nullpunkt, wie auch sofort aus Gleichung (17) hervorgeht, da dann $Z = g$ ist. Beim o-H_2 ist $g = 3$ (da ja das niedrigste Rotationsniveau $l = 1$, $m = 0$ im Kondensat nur noch die dreifache Spinentartung aufweist) und beim p-H_2, $g = 1$ zu setzen (da beim p-H_2 auch keine Spinentartung vorhanden ist).

Die Gleichsetzung der statistisch berechneten Entropie des Gases unter dem Sättigungsdruck und der über das Kondensat berechneten Entropie liefert für den Dampfdruck:

$$\left.\begin{aligned} \log p_s = &-\frac{L_0}{4{\cdot}573 \cdot T} \\ &+ \frac{5}{2}\log T - \frac{1}{4{\cdot}573}\left[\int_0^T \frac{C_p\,(\text{kond.})}{T}\,dT - \frac{1}{T}\int_0^T C_p(\text{kond.})\,dT\right] \\ &+ \frac{3}{2}\log M - \frac{2{\cdot}30}{4{\cdot}573} - \frac{5}{2 \cdot 2{\cdot}303} + \log i - \log g, \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

wo i beim o-H_2 gleich 9 und beim p-H_2 gleich 1 zu setzen ist.

Wir erhalten somit explizit für o-H_2 und p-H_2 die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} \log p_s^{(o)} &= -\frac{L_0^{(o)}}{4{\cdot}573 \cdot T} + 2{\cdot}5 \log T - \frac{1}{4{\cdot}573}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p^{(o)}(\text{kond.})\,dT \\ &\quad + \frac{3}{2}\log M - 1{\cdot}59 + \log 3 \\ \log p_s^{(p)} &= -\frac{L_0^{(p)}}{4{\cdot}573 \cdot T} + 2{\cdot}5 \log T - \frac{1}{4{\cdot}573}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p^{(p)}(\text{kond.})\,dT \\ &\quad + \frac{3}{2}\log M - 1{\cdot}59, \end{aligned}\right\} \quad (25)$$

indem wir wie üblich die beiden Integrale durch partielle Integration in ein Doppelintegral zusammengezogen haben. Für das Verhältnis der beiden Dampfdrucke ergibt sich sofort:

$$\log \frac{p_s^{(o)}}{p_s^{(p)}} = -\frac{L_0^{(o)} - L_0^{(p)}}{4{\cdot}573 \cdot T} - \frac{1}{4{\cdot}573}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C_p^{(o)} - C_p^{(p)})\,dT + \log 3. \quad (26)$$

Das Doppelintegral über $C_p^{(o)} - C_p^{(p)}$ läßt sich einfach durch die Zustandssumme (14) ausdrücken:

$$\frac{1}{4{\cdot}573}\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T (C_p^{(o)} - C_p^{(p)})\,dT = \log(1 + 2e^{-\varepsilon/kT})\Big|_0^T. \quad (27)$$

In Tabelle 2 sind nun mit Hilfe der gemessenen Dampfdrucke der beiden H_2-Modifikationen (die Dampfdrucke des bislang nicht experimentell zugänglichen o-H_2 sind dabei linear aus denen des zu 75% aus o-H_2 bestehenden Normalwasserstoffes extrapoliert) Werte für die Differenz der beiden Sublimationswärmen am absoluten Nullpunkt berechnet.

Für ε/k ist nach Tabelle 1 der Wert 5·7 gewählt worden; man sieht, daß die so bestimmten in Tabelle 2 mit $(L_0^{(o)} - L_0^{(p)})$ bezeichneten Werte im gesamten Temperaturbereich, in dem der Druck um eine Zehnerpotenz variiert, eine gute Konstanz aufweisen.

Die Abweichung des so experimentell gefundenen Wertes für $(L_0^{(o)} - L_0^{(p)})$ von dem oben gegebenen Zahlwert beträgt $1^1/_2$ cal. Die bisherige Berechnung erfolgte unter der Annahme eines im ganzen Temperaturgebiete konstanten Störpotentials; sicherlich wird aber dies Potential schon allein wegen der thermischen Ausdehnung und der damit verbundenen Zunahme der Molekelabstände mit steigender Temperatur abnehmen. Über die Art, wie diese Abnahme erfolgt, kann zur Zeit noch keine sichere Aussage gemacht werden. Es läßt

Tabelle 2. Die Differenz der Sublimationswärmen der beiden H_2-Modifikationen am absoluten Nullpunkt.

T	p_p	p_o	$-\log \frac{p_o}{p_p}$	$\log(1+2e^{-\varepsilon/kT})_{\varepsilon/k=5\cdot7}$	$(L_0^{(o)}-L_0^{(p)})_{\mathrm{I}}$ cal	$\log(1+2e^{-\varepsilon/kT})_{\varepsilon/k=5\cdot0}$	$(L_0^{(o)}-L_0^{(p)})_{\mathrm{II}}$ cal
14·42	74·63	69·48	$0·031_0$	$0·370_5$	9·14	0·382	8·30
15·48	129·01	120·41	$0·029_9$	$0·377_2$	9·18	0·389	8·34
17·18	266·96	251·73	$0·025_5$	$0·386_5$	9·12	0·397	8·28
18·73	469·6	445·3	$0·023_1$	$0·393_5$	9·13	0·403	8·32
19·37	581·3	552·4	$0·022_2$	$0·396_5$	9·11	0·407	8·27
20·64	849·6	810·8	$0·020_3$	$0·401_5$	9·06	0·410	8·25
					Mittel: 9·12		Mittel: 8·29

sich dann auch das Doppelintegral über $C_p^{(o)}-C_p^{(p)}$ nicht mehr so einfach in geschlossener Form ausintegrieren, sondern man muß auf numerische Methoden zurückgreifen. Es zeigt sich aber, daß die Werte des Integrals in dem uns interessierenden Temperaturgebiet dann denen ähnlich werden, die man mit einem nur wenig kleineren Wert von ε/k als dem obigen vermittels Gleichung (27) erhält, selbst, wenn die Abnahme des Störpotentials eine beträchtlichere ist. Es ist darum in Tabelle 2 in den letzten beiden Spalten die Berechnung einfach mit einem etwas kleineren Wert von ε/k ($\varepsilon/k=5·0$) wiederholt; die so erhaltenen Werte $(L_0^{(o)}-L_p^{(p)})$ zeigen gleichfalls im ganzen Intervall eine befriedigende Konstanz und liegen mit etwa 8·3 cal in der Tat schon wesentlich dichter an dem oben vorausgesagten Werte. Wenn man weiterhin bedenkt, daß bis zum absoluten Nullpunkt ε/k noch ein wenig über den aus der Molwärme oberhalb 5° ermittelten Wert 5·7 ansteigen wird, so ist es wohl möglich, daß für ε bei $T=0$ ein Wert von etwa 12 cal resultiert. Die Werte von $\varepsilon_{T=0}$ und $L_0^{(o)}-L_0^{(p)}$ sollen nach Gleichung (13), wenn B wie hier so klein ist, daß die quadratischen Glieder vernachlässigt werden können, im Verhältnis 3 : 2 stehen, das von den zuletzt erhaltenen Werten $\varepsilon \approx 12$ cal und $\Delta L_0 \approx 8·3$ cal schon befriedigend gewahrt wird.

Daneben fällt vielleicht noch etwas ins Gewicht, daß der o-H_2 im kondensierten Zustand ein (zwar nur wenig) kleineres Molvolumen besitzt als der p-H_2[1]), wodurch

[1]) R. B. Scott und F. G. Brickwedde, J. chem. Physics **5** (1937) 736. Dies wird sogar plausibel, wenn man bedenkt, daß die Eigen-

infolge des kleineren mittleren Abstandes benachbarter Molekeln im o-H_2 das Störpotential ein wenig größer sein könnte, als im p-H_2.

Der Unterschied der Sublimationswärmen bei höheren Temperaturen läßt sich natürlich mit unseren Daten jetzt auch befriedigend angeben, wenn dies schon mit dem Dampfdruckunterschied der Fall war. Es mag hier nur noch betont werden, daß wegen des Verhältnisses von $\varepsilon : \Delta L_0 = 3 : 2$ dieser Unterschied bei höheren Temperaturen sehr klein werden muß, da sich dann die Orthomolekeln beinahe gleichmäßig auf die drei möglichen Niveaus verteilen, so daß ihnen im Mittel die Energie $2/3\ \varepsilon_0$ zukommt, die sich daher fast gegen ΔL_0 kompensiert.

II. Schwerer Wasserstoff.

a) Rotationsenergie und Molwärme.

Beim Deuterium wird man das gleiche Störpotential annehmen dürfen, da aber die Einheit der Energieskala $h^2/8\,\pi^2 I$ (siehe S. 385) jetzt wegen des doppelt so großen Trägheitsmoments nur halb so groß ist wie beim leichten Wasserstoff, so muß jetzt B in der reduzierten SCHRÖDINGER-Gleichung (4) doppelt so groß genommen werden wie oben. Da die Eigenwertstörungen der Gleichung (13) praktisch linear sind, so werden die Eigenwertstörungen in dem reduzierten Maßsystem der Gleichung (4) doppelt so groß ausfallen wie oben. Bei der Umrechnung auf absolute Energieeinheiten erhält man wegen des nur halb so großen $h^2/8\,\pi^2 I$ aber wieder die früheren Werte für ε und ΔL_0; nur befinden sich jetzt die o-D_2-Molekeln wegen der nun gültigen B.E.-Statistik bei den tiefen Temperaturen praktisch alle in dem zur Rotationsquantenzahl $l = 0$ gehörigen Zustand und die p-D_2-Molekeln in den zu $l = 1$ gehörigen Zuständen. Es besitzt demnach der p-D_2 die größere Sublimationswärme bei $T = 0$ und eine größere Molwärme bei tiefen Temperaturen. Wegen der Übereinstimmung der Energieaufspaltung der Rotationsterme des p-D_2 gilt für die Molwärme

$$(C_p^{(p)} - C_p^{(o)})_{D_2} = (C_p^{(o)} - C_p^{(p)})_{H_2}.$$

Weil der normale schwere Wasserstoff nur zu $^1/_3$ aus p-D_2 besteht, so gilt für die Differenz der Molwärme des n-D_2 und o-D_2:

$$(C_p^{(n)} - C_p^{(o)})_{D_2} = \frac{1}{3}\,(C_p^{(p)} - C_p^{(o)})_{D_2}.$$

funktion der freien im Rotationszustand $l = 1$ befindlichen Molekel schon eine gewisse Richtung auszeichnet, so daß die Einorientierung im Kondensat hier leichter erfolgen kann, als beim p-H_2, womit gleichzeitig die etwas kleinere Raumbeanspruchung verständlich wird.

Diese Beziehungen sind zur Zeit noch nicht experimentell prüfbar, da die Molwärme des D_2 in dem in Betracht kommenden Temperaturgebiet noch nicht gemessen worden ist.

b) Dampfdruckunterschied.

Für den Dampfdruckunterschied behält unsere obige Beziehung (24) ihre Gültigkeit, wenn wir uns auf das Temperaturgebiet unter 20° K beschränken, da oberhalb von 20° die Rotationswärme des Gases beim D_2 nicht mehr einfach vernachlässigt werden darf. Da der Dampfdruckunterschied aber nicht höher verfolgt worden ist, bedeutet dies jetzt keine Einschränkung. Für i haben wir beim p-D_2 wegen der dreifachen Rotations- und dreifachen Spinentartung (wegen des Kernspins 1 beim D gilt ja o-$D_2 : p$-$D_2 = 6 : 3$) im Gasraum den Wert 9 einzusetzen, beim o-D_2 aber wegen der bloßen Spinentartung den Wert 6. Für g haben wir wegen der im Kondensat beim absoluten Nullpunkt nur vorliegenden Spinentartung beim p-D_2 den Wert 3 und beim o-D_2 den Wert 6 einzusetzen. Bis auf das Vorzeichen bzw. auf die Tatsache, daß Ortho- und Paramodifikation jetzt zu vertauschen sind, erhalten wir also die gleiche Formel (26) für den Dampfdruckunterschied wie beim leichten Wasserstoff. Während sonst die thermischen und calorischen Effekte der Wasserstoffisotope beträchtliche Unterschiede gegeneinander aufweisen, haben wir hier also einen solchen vor uns, bei dem die beiden Isotope übereinstimmen sollen.

Gehen wir nun mit den von Brickwedde, Scott und Taylor[1]) gemessenen Dampfdrucken der beiden Modifikationen des schweren Wasserstoffes in Gleichung (18) ein und bestimmen darauf wieder die Größe $(L_0^{(p)} - L_0^{(o)})$, so müssen wir nach unseren obigen Ausführungen den gleichen Betrag erhalten wie für $(L_0 - L_p)$ beim H_2. Tabelle 3, die ähnlich wie Tabelle 2 angelegt ist, zeigt das Ergebnis.

Tabelle 3. Die Differenz der Sublimationswärmen der D_2-Modifikationen am absoluten Nullpunkt.

T Grad	p_o	p_p	$\log \frac{p_o}{p_p}$	$\log(1+2e^{-\varepsilon/kT})_{\varepsilon/k=5\cdot7}$	$(L_0^{(p)} - L_0^{(o)})$ cal	Mittelwert
15·00	12·9	12·1	0·0278	0·374$_5$	8·95	
16·00	26·5	24·8	0·0288	0·380$_0$	9·22	
17·00	50·4	47·5	0·0257	0·385$_5$	9·12	9·08
18·00	89·8	84·9	0·0244	0·390$_5$	9·14	
19·00	148·6	141·7	0·0207	0·394$_5$	8·97	
20·00	260·2	248·1	0·0207	0·400$_2$	9·10	

[1]) Brickwedde, Scott und Taylor, Bur. Stand. J. Res. **15** (1935) 463.

Der so experimentell gefundene Wert schwankt zwar ein wenig mehr als beim H_2, was wegen der größeren Extrapolation vom n-D_2 auf den p-D_2 nicht weiter verwunderlich ist. Der Mittelwert von $(L_0^{(p)} - L_0^{o})_{D_2}$ stimmt aber, wie es die obige Theorie verlangt, fast genau mit dem von $(L_0^{(o)} - L_0^{(p)})_{H_2}$ überein. Betreffs der Änderung des Störpotentials mit der Temperatur gilt prinzipiell das gleiche wie oben beim leichten Wasserstoff.

Zusammenfassung.

Den Kernpunkt der Untersuchung bildet die Art der Aufspaltung der Rotationsniveaus des festen Wasserstoffes durch das normale Kraftfeld des Kristallgitters sowie durch ein Feld, das durch die gegenseitige Orientierung der Molekeln zustande kommt. Auf Fig. 1 sind die für das Niveau $l=0$ (p-H_2) und $l=1$ (o-H_2) sich ergebenden Aufspaltungen schematisch zur Darstellung gebracht. Als Abszisse ist die Größe B der Gleichung (12) aufgetragen, als Ordinate die zu $l=0$ und $l=1$ gehörigen Energieeigenwerte der gehemmten Rotation; die Figur ist nicht maßstabgerecht gezeichnet, da sonst die Aufspaltung der zu $l=1$ gehörigen Niveaus im Verhältnis zum Abstand der zu $l=0$ und $l=1$ gehörigen Energieeigenwerte $E^{(p)}$ und $E^{(o)}$ so klein gezeichnet werden müßte, daß sie kaum zu erkennen wäre. Zudem ist die Eigenwertstörung nur so weit eingezeichnet, wie sie praktisch linear mit der Hemmung verläuft, da nur dieser Teil bei unseren obigen Rechnungen in Betracht kam. Die durch das Orthoniveau $E^{(o)}$ gezeichnete gestrichelte Linie ist zu der durch das Paraniveau $E^{(p)}$ verlaufenden Geraden des gestörten Energieeigenwertes parallel; um diese gestrichelte Gerade gruppieren sich die drei gestörten Orthoniveaus nach unserer quantenmechanischen Störungsrechnung so, daß das zu $m=0$ gehörige jeweils doppelt so tief darunterliegt wie die beiden energetisch zusammenfallenden zu $m=+1$ und $m=-1$ gehörigen darüberliegen. Diese Tatsache führte dazu, daß zu einer Aufspaltung der Orthoniveaus von $\varepsilon \approx 12$ cal eine Differenz

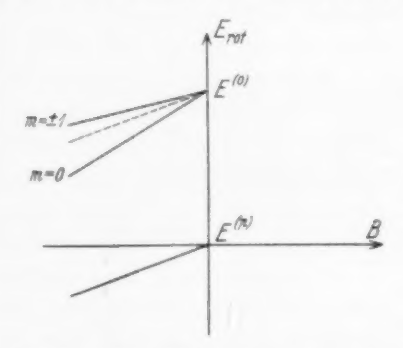


Fig. 1. Schematische Darstellung der Störung der Rotationseigenwerte des o-H_2 und p-H_2 durch das innere Feld.

der Sublimationswärmen am absoluten Nullpunkt von $2/3 \cdot 12 \approx 8$ cal gehörte. Mit Hilfe der statistisch-thermodynamischen Dampfdruckformeln konnte dies letztere direkt an dem logarithmischen Dampfdruckunterschied der beiden H_2-Modifikationen geprüft werden, wodurch natürlich auch dieser Dampfdruckunterschied seine Erklärung fand. Der im fraglichen Gebiet praktisch lineare Verlauf der Energieeigenwertstörung führte dann dazu, daß beim Deuterium die gleichen energetischen Verhältnisse ($\varepsilon \approx 12$ cal, $\Delta L \approx 8$ cal) vorliegen müßten, nur daß hier die Paramodifikation die rotierende ist. Eine wesentlich andere Gruppierung der gestörten Orthoniveaus um die gestrichelte Gerade in Fig. 1, als sie die quantenmechanische Rechnung ergibt — wenn z. B. sämtliche Niveaus über der gestrichelten Geraden lägen —, würde gänzlich falsche Werte für den Dampfdruckunterschied liefern.

Es war darum möglich, allein aus der empirischen Bestimmung von ε den Dampfdruckunterschied der beiden H_2- und D_2-Modifikationen zu erklären, und darüber hinaus eine Voraussage über den Unterschied der Molwärmen von n-D_2 und p-D_2 zu machen. Über Messungen dieses Unterschiedes, die diese Voraussage prüfen und bestätigen sollen, soll an anderer Stelle berichtet werden.

Übrigens mag zum Schluß noch einmal betont werden, daß ein positives B in Gleichung (12), da dann die zu $m = \pm 1$ gehörenden Orthoniveaus unterhalb der gestrichelten Geraden liegen, für den Unterschied der Molwärmen der H_2-Modifikationen bei keiner Wahl von ε so große Werte von $(C_p^{(n)} - C_p^{(p)})$ liefern kann, wie sie experimentell gefunden worden sind (siehe S. 385/386).

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. IV. Vj. 38. 1200.